

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de um sistema de Nanofiltração para Regeneração de água de processo

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Susana Sofia Neves da Conceição



Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Orientador na empresa: Doutor Jorge Prior

Julho 2009

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer aos meus orientadores Doutor Jorge Prior, Doutor Paulo Araújo e Professor Adélio Mendes pelo apoio e compreensão demonstrada no decorrer deste trabalho, que em muito contribuíram para a sua realização.

Dirijo também os meus agradecimentos à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, mais concretamente ao Departamento de Engenharia Química e à CUF - Químicos industriais pela oportunidade concebida e condições facultadas, e pelo conhecimento adquirido não só no âmbito do presente trabalho como também noutras áreas.

Ao Engenheiro Simões Dias e à Engenheira Catarina Dias da CUF um sincero agradecimento pela constante disponibilidade e simpatia.

A todas as pessoas da CUF que em muito contribuíram para a minha adaptação e bem-estar na empresa o meu agradecimento.

E por último um especial agradecimento ao Nuno pela sua presença constante e pelas suas palavras de encorajamento e à minha família que sempre me apoiou e acreditou em mim.

Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido na CUF - Químicos Industriais, e consistiu em testar a performance de 5 membranas poliméricas de filtração, relativamente à remoção de sais não monovalentes da salmoura diluída proveniente da saída da electrólise do cloreto de sódio.

Os critérios de interesse são maximização do fluxo de permeado, minimização da retenção do cloreto de sódio e maximização da retenção da sílica e do sulfato de sódio.

A membrana DL parece ser a escolha mais adequada com base num critério de fluxo de permeado por apresentar os valores mais elevados de fluxo de permeado. Isto permite diminuir a área de membrana necessária e, portanto, diminuir o investimento da sua aquisição.

Relativamente às remoções de sais, a membrana de nanofiltração DL permitiu uma remoção de sulfato de sódio superior a 95%, uma remoção de sílica superior a 43% e uma remoção de cloreto de sódio inferior a 6%.

Procedeu-se igualmente à caracterização de duas membranas de nanofiltração, escolhidas como as mais viáveis à partida, para purificar a água bruta. A realização destes testes prendeu-se com a necessidade da empresa em poupar recursos naturais e de otimizar a utilização das águas do processo.

A membrana SR-3 apresentou a melhor performance na remoção dos sais não monovalentes, e na remoção de cloreto de sódio superior a 75 %, tendo a condutividade da água bruta diminuído entre 77 e 80%.

Palavras-chave: Nanofiltração, salmoura, sílica, células de membrana

Abstract

The current work was developed at CUF - Químicos Industriais, and consisted of testing the performance of 5 filtration polymeric membranes, with regard to the removal of non-monovalent salts of the diluted brine deriving from the electrolysis of the sodium chloride.

The criterion of interest is the maximization of permeated flux, minimization of sodium chloride retention and maximization of silica and sodium sulphate retention.

The DL membrane appears to be the correct choice based on a criterion of permeated flux since the latter seems bigger. This allows for the reduction of the necessary area of membrane and therefore increases the savings of its acquisition.

With regard to the removal of salts, the DL nano-filter membrane allowed for the elimination of sulphates of over 95%, of silica over 43% and sodium chloride over 6%.

We proceeded likewise with the characterization of two nano-filter membranes, selected as the most feasible to purify the brackish water. The execution of these tests results in the need of the company to save natural resources and optimize the use of water employed in this process.

The SR-3 membrane presented the best performance in the removal of non-monovalente salts and in the removal of sodium chloride superior to 75%. The water conductivity decreased between 77 and 80%.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas	iv
Notação e Glossário	vii
1 Introdução.....	8
1.1 Enquadramento do Projecto	8
2 Fundamentos sobre membranas e processos de separação por membranas	9
2.1 Definição e classificação das membranas	9
2.2 Caracterização de membranas de nanofiltração.....	12
2.3 Transporte pelas membranas	13
2.4 Química da Sílica	15
2.4.1 Características da sílica.....	15
2.4.2 Interacções Sílica-Água	16
2.4.3 Equilíbrio de dissociação da sílica em água	17
3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	19
3.1 Descrição Experimental.....	19
3.1.1 Membranas	19
3.1.2 Instalação piloto de Nanofiltração	20
3.1.3 Experiências de Permeação	22
3.1.4 Métodos analíticos	24
3.2 Resultados experimentais e Discussão	24
3.2.1 Filtração de Salmoura Diluída	24
3.2.1.1 Membrana de ultrafiltração GR95PP	24
3.2.1.2 Membrana de nanofiltração MPF-34.....	28
3.2.1.3 Membrana de nanofiltração TFC-SR3	30
3.2.1.4 Membrana de nanofiltração DL	32

3.2.1.5	Comparação dos resultados de filtração de salmoura diluída com as membranas estudadas.	38
3.2.2	Descrição das Experiências de Filtração segundo o modelo Kedem-Katchalsky	41
3.2.3	Filtração de Água Bruta	42
3.2.3.1	Membrana de nanofiltração DL	42
3.2.3.2	Membrana de nanofiltração TFC-SR3	45
4	Conclusões	49
5	Avaliação do trabalho realizado.....	50
5.1	Objectivos Realizados.....	50
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	50
5.3	Apreciação final	50
	Referências	51
1	Apêndice A.....	53
1.1	Cálculo de compensação do erro na leitura efectuada com o rotâmetro	53
1.2	Cálculo das composições químicas das salmouras de alimentação e permeado .	53
1.3	Cálculo da Pressão Osmótica.....	54

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática do processo de separação por membranas (Adaptado de Mulder, 2000)	9
Figura 2 - Correntes no processo de separação por membranas	10
Figura 3 - Intervalos de aplicação dos vários processos de separação por membranas (Adaptado de Scott, 1995 e Mulder, 2000).....	12
Figura 4 - Esquema do fluxo em função da pressão (Adaptado de Cheryan, 1998)	15
Figura 5 - Curva normalizada da dissociação em água das várias espécies iónicas da sílica amorfa.....	18
Figura 6 - Fotografia da instalação experimental.....	20
Figura 7 - Esquema simplificado da instalação experimental	21
Figura 8 - Comparação dos fluxos de permeado de salmoura diluída das experiências realizadas com as membranas GR95PP, DL, MPF-34 e TFC-SR3.....	38
Figura 9 - Remoção de sílica em função do pH.....	39
Figura 10 - Remoção do sulfato de sódio em função da pressão transmembranar	40
Figura 11 - Remoção de cloreto de sódio em função da pressão transmembranar.....	40
Figura 12 - Remoção de sílica em função da pressão transmembranar	41
Figura 13 - Fluxo de permeado de água bruta e de água desmineralizada com a pressão.....	44
Figura 14 - Remoção de cloreto e de sílica com as membranas DL e SR3	48

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Características mais relevantes das membranas (Adaptado de Scott, 1995)	11
Tabela 2 - Características das membranas testadas.....	19
Tabela 3 - Permeabilidades hidráulicas das membranas, $Q_{alim}=300$ L/h e $\Delta P= 10,15,25$ bar ...	23
Tabela 4 - Condições operatórias da membrana de ultrafiltração GR95PP e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para uma salmoura com cerca de 3 ppm de sílica	25
Tabela 5 - Densidade e pH das salmouras de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de ultrafiltração GR95PP.....	26
Tabela 6 - Concentração de sulfato de sódio e sílica nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de ultrafiltração GR95PP.....	26
Tabela 7 - Composição química das salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de ultrafiltração GR95PP.....	27
Tabela 8 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração MPF-34 e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para uma salmoura com cerca de 3 ppm de sílica	28
Tabela 9 - Densidade e pH das salmouras de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração MPF-34	29
Tabela 10 - Concentração de sulfato de sódio e sílica nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração MPF-34	29
Tabela 11 - Composição química das salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração MPF-34	30
Tabela 12 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração TFC-SR3 e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para uma salmoura com cerca de 3 ppm de sílica	30
Tabela 13 - Densidade e pH das salmouras de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3.....	31
Tabela 14 - Concentração de sulfato de sódio e de sílica nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3	31

Tabela 15 - Composição química das salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3	32
Tabela 16 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração DL e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para uma salmoura com cerca de 3 ppm de sílica (experiências 1 a 11) e para uma salmoura com cerca de 30 ppm de sílica (experiências 12 a 15)	33
Tabela 17 - Densidade e pH das salmouras de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL.....	34
Tabela 18 - Concentração de sulfato de sódio e sílica nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL.....	35
Tabela 19 - Concentração de sílica e de alumínio nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL.....	36
Tabela 20 - Composição química das salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL.....	37
Tabela 21 - Valores de permeabilidades hidráulicas e coeficientes de reflexão para a membrana DL, a 25 e 45 °C	42
Tabela 22 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração DL e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para a água bruta.....	43
Tabela 23 - Densidade e pH das águas de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL.....	44
Tabela 24 - Concentração de íão sulfato e sílica nas águas de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL.....	45
Tabela 25 - Concentração de íão cloreto e sílica nas águas de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL.....	45
Tabela 26 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração TFC-SR3 e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para a água bruta.....	46
Tabela 27 - Densidade e pH das águas de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3	46
Tabela 28 - Concentração de íão sulfato e sílica nas águas de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3	47
Tabela 29 - Concentração de íão cloreto e sílica nas águas de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3	47

Tabela 30 -Densidades de soluções de cloreto de sódio [9]	54
Tabela 31 - Valores calculados de Pressão Osmótica a 25 e 45°C	55
Tabela 32 - Parâmetros para cálculo da Pressão Osmótica	55

Notação e Glossário

R	Coeficiente de rejeição aparente	[-]
C_p	Concentração de permeado	[g/min]
C_b	Concentração de soluto no seio da alimentação	[g/min]
W	Constante dos gases ideais	[m ³ .Pa/ (mol.K)]
J_w	Fluxo de permeação da água	[kg/ (m ² .h)]
L_p	Permeabilidade hidráulica	[kg/ (m ² .h.bar)]
ΔP	Pressão transmembranar	[Bar]
$\Delta \pi$	Pressão osmótica	[Bar]
$\pi_{a\text{lim}}$	Pressão osmótica do lado da alimentação	[Bar]
π_{perm}	Pressão osmótica do lado do permeado	[Bar]
σ	Coeficiente de reflexão	[-]
ϕ	Coeficiente osmótico de Van't Hoff	[-]

1 Introdução

1.1 Enquadramento do Projecto

A importância deste trabalho para a CUF-Químicos Industriais prende-se com a necessidade da empresa em reduzir os gastos em águas de processo, de modo a poder assim efectuar investimentos noutras áreas e eliminando em parte a dependência face às cotas disponíveis por lei para a captação de água. Para além disso a elevada quantidade de efluentes que a empresa gera assim como a elevada quantidade de produtos de valor acrescido, exemplo, o cloreto de sódio, que são desperdiçados nesses efluentes, criaram a necessidade de procurar alternativas. Actualmente a CUF-Químicos Industriais procede ao tratamento da salmoura diluída que sai da unidade de electrólise, por meio dum sistema de purga. No entanto as quantidades de cloreto de sódio e água perdidas deste modo são elevadas. Existe ainda a necessidade de controlar de modo rigoroso a quantidade de sílica presente nessa salmoura, uma vez que a sílica devido às suas características químicas se combina com grande parte dos iões presentes na salmoura atacando de modo irreversível as células de membrana que compõem a unidade de electrólise. O crescente uso na indústria, de sistemas compactos de filtração recorrendo à utilização de membranas de nanofiltração cria a necessidade de otimizar estes processos em termos energéticos. Nomeadamente no caso das membranas de nanofiltração em que o fluxo de permeado, traduzido em área de membrana disponível para a separação, é afectado pela pressão, pressão essa que significa gastos energéticos. Deste modo a caracterização de determinado conjunto de membranas disponíveis comercialmente, de acordo com critérios de maximização de fluxo de permeado e selectividade é necessária por tudo o que foi dito acima.

2 Fundamentos sobre membranas e processos de separação por membranas

2.1 Definição e classificação das membranas

Uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que selectivamente transfere massa entre essas fases. A membrana tem assim a capacidade de transportar determinados componentes mais eficazmente, retendo outros que fazem parte da mistura de alimentação. É portanto uma barreira permeável e selectiva ou uma interface entre duas fases. Na Figura 1 apresenta-se um esquema da separação por membranas.

O que distingue o processo de separação de membranas de outras técnicas de separação é a utilização de uma outra fase, a membrana. Esta fase, sólida, líquida ou gasosa, introduz uma interface entre o volume das duas fases envolvidas na separação e pode originar vantagens de eficiência e selectividade (Mulder, 2000).

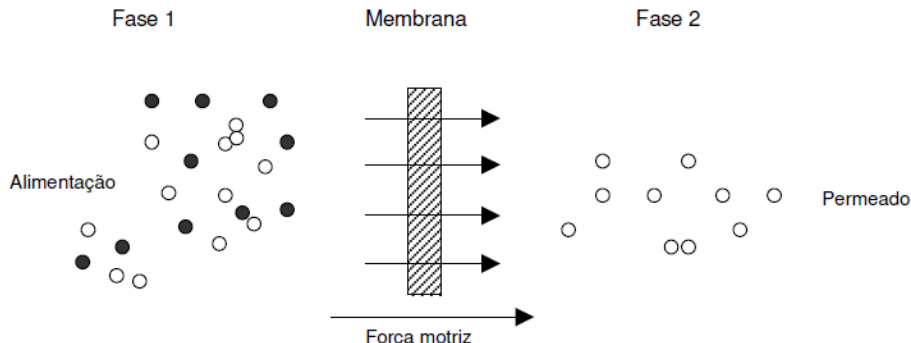


Figura 1 - Representação esquemática do processo de separação por membranas (Adaptado de Mulder, 2000)

O processo de separação por membranas é caracterizado pelo facto da corrente de alimentação ser dividida em duas correntes, a de concentrado e a de permeado, o que implica que ou a corrente de concentrado ou a de permeado será o resultado da separação (produto). As partículas e os solutos retidos na superfície da membrana são continuamente removidos no concentrado que flui tangencialmente ao longo da superfície da membrana. A solução clarificada fluí através da membrana como permeado (Figura 2).

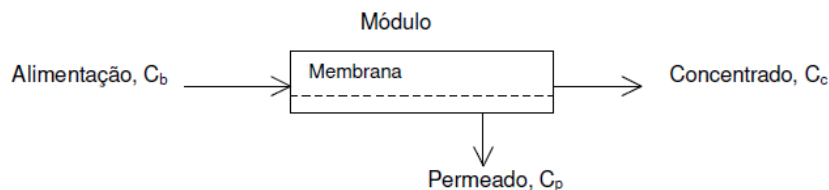


Figura 2 - Correntes no processo de separação por membranas

Nestes processos o caudal de alimentação é bombeado tangencialmente à superfície da membrana. Se a alimentação contém muitos sólidos e/ou se é necessário recuperar facilmente os sólidos, então esta forma de operação é vantajosa porque limita o aumento de sólidos na superfície da membrana. Os sólidos são mantidos em suspensão na corrente de alimentação e, como tal, há um menor aumento de sólidos e uma menor resistência na membrana, resultando um fluxo médio superior durante a operação.

Uma membrana pode ser espessa ou fina. A sua estrutura pode ser homogênea ou heterogênea, o transporte pode ser activo ou passivo; o transporte passivo pode ser originado pela pressão, concentração ou diferença de temperatura. As membranas podem ainda ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas.

Segundo Mulder (2000) e Cheryan (1998), as membranas podem ser classificadas pela sua:

- natureza: sintéticas (orgânicas ou inorgânicas) e biológicas (vivas ou não vivas);
- estrutura ou morfologia: simétricas (porosas ou não porosas) e assimétricas;
- aplicação: separação gasosa, sólido-líquido, gás-líquido, líquido-líquido, por exemplo;
- mecanismo de separação: exclusão, difusão, migração num campo eléctrico, solubilidade.

A classificação das membranas segundo a sua natureza divide-as em biológicas e sintéticas. As membranas biológicas podem ainda dividir-se em vivas, as que são essenciais à vida, ou não vivas, e cuja importância tem vindo a aumentar, principalmente para fins médicos e biomédicos. As membranas sintéticas podem subdividir-se em orgânicas, onde se encontram as membranas poliméricas e líquidas, e inorgânicas, as cerâmicas e as metálicas.

As membranas sólidas sintéticas podem ser ainda simétricas (isotrópicas) e assimétricas (anisotrópicas). As simétricas apresentam uma espessura entre 10 a 200 μm e podem ser porosas ou não porosas. As membranas assimétricas resultaram do desenvolvimento das

aplicações industriais das membranas. Estas são constituídas por uma camada densa homogénea, muito fina (camada activa), cuja espessura pode variar entre 0.1 a 0.5 mm, suportada por uma camada porosa com uma espessura entre 50 a 150 mm (Mulder, 2000). Estas membranas combinam a elevada selectividade de uma membrana densa com a elevada permeação de uma membrana muito fina. A resistência mecânica do conjunto é devida à camada de suporte que, pela sua porosidade, não introduz grande resistência hidráulica, isto é, permite fluxos elevados. Existem ainda membranas compostas que são membranas assimétricas constituídas por duas ou mais camadas de materiais diferentes, podendo cada camada ser optimizada independentemente.

O transporte de espécies seleccionadas pela membrana é conseguido através da aplicação de uma força motriz através da membrana. Esta pode resultar de gradientes de pressão, concentração, potencial eléctrico ou temperatura.

Os processos de separação por membranas mais importantes e a sua classificação encontram-se no Tabela 1

Tabela 1 - Características mais relevantes das membranas (Adaptado de Scott, 1995)

PROCESSO DE SEPARAÇÃO	TIPO DE MEMBRANA	FORÇA MOTRIZ	MECANISMO DE ACÇÃO	APLICAÇÕES
Microfiltração (MF)	Microporosa	Gradiente de pressão 0.1 – 1 bar	Exclusão	Clarificação, filtração estéril
Ultrafiltração (UF)	Assimétrica	Gradiente de pressão 0.5 – 5 bar	Exclusão	Separação de soluções macromoleculares
Nanofiltração (NF)	Assimétrica	Gradiente de pressão 1.5 – 40 bar	Exclusão / Difusão	Separação de compostos orgânicos pequenos e sais divalentes
Osmose Inversa (OI)	Assimétrica Filme denso	Gradiente de pressão 20 – 100 bar	Difusão	Separação de micro solutos e sais monovalentes
Díálise (D)	Microporosa	Gradiente de concentração	Difusão	Separação de micro solutos e sais de soluções macromoleculares
Permeação gasosa (PG)	Homogénea	Gradiente de pressão e concentração	Solubilidade / Difusão	Separação de misturas de gases
Pervaporação (PV)	Simétricas e assimétrica	Gradiente de concentração	Solubilidade / Difusão	Separação de misturas de líquidos voláteis
Electrodíálise (ED)	Homogénea ou polímero microporoso	Gradiente de potencial eléctrico	Migração num campo eléctrico	Separação de iões da água e solutos não iónicos

O processo de separação por membranas tem um largo campo de aplicação. A Figura 3 sumaria o intervalo de aplicação deste processo, a separação por tamanhos de soluções de líquidos ou de suspensões, os tamanhos típicos das partículas e peso molecular nas quais são mais efectivos.

No presente trabalho utilizaram-se membranas assimétricas porosas de Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI), constituídas por uma fina camada superior suportada por uma camada porosa, sendo a transferência de massa praticamente determinada pela camada superior.

Dimensão das partículas	Intervalo atômico/iônico		Intervalo de micro partículas			Intervalo de macro partículas	
μm		0.001	0.01	0.1	1.0	10.0	
nm		1	10	100	1000	10000	
peso molecular	100	200	1000	100000	500000		
solutos	sais aquosos	sílica coloidal		células de levedura			
	íons metálicos	açúcares		vírus			bactérias
		micro solutos		proteínas			
processos de separação por membranas	electrodíálise	osmose inversa		nanofiltração			
		pervaporação		ultrafiltração			microfiltração
		diálise					

Figura 3 - Intervalos de aplicação dos vários processos de separação por membranas (Adaptado de Scott, 1995 e Mulder, 2000)

2.2 Caracterização de membranas de nanofiltração

Os processos de separação por membranas podem ser utilizados numa grande variedade de soluções com a utilização de uma membrana específica para a resolução de um problema específico.

Desta forma, a caracterização das membranas revela-se de grande importância, uma vez que é necessário conhecer as que podem utilizar-se em determinada separação ou classe de separação.

No presente trabalho, o método utilizado para a caracterização das membranas foi o relacionado com os parâmetros de permeação, aplicável aos processos de separação UF e NF uma vez que este método é simples e não pressupõe a utilização de equipamento sofisticado como outros métodos.

Este método pressupõe que a membrana tem capacidade para rejeitar um determinado soluto, isto é, a membrana é selectiva ao soluto ou à água, definindo-se desta forma o coeficiente de rejeição aparente, R . Este coeficiente determina-se experimentalmente com

base nas concentrações de soluto no seio da alimentação, C_b , e no permeado, C_p (Figura 2), conforme a expressão:

$$R = \frac{C_b - C_p}{C_b} \quad (1)$$

e é função da membrana, do soluto, da pressão aplicada e da hidrodinâmica do sistema.

A permeabilidade hidráulica da membrana, L_p , é outro parâmetro de permeação essencial à caracterização da membrana e que se relaciona com as suas propriedades morfológicas. Define-se como a capacidade de permeação da membrana à água pura, isto é, a quantidade permeada por unidade de tempo, por unidade de área superficial e por unidade de pressão aplicada. Determina-se experimentalmente através do declive da recta de ordenada na origem nula que relaciona o fluxo de permeação da água, J_w ($\text{kg}/(\text{m}^2.\text{h})$), com a diferença de pressão aplicada, ΔP (Bar), ou seja:

$$J_w = L_p \Delta P \quad (2)$$

onde L_p é a permeabilidade hidráulica ($\text{kg}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{bar})$).

2.3 Transporte pelas membranas

O transporte pela membrana deve-se à força motriz que actua sobre os componentes da alimentação. Em muitos casos a razão de permeação pela membrana é proporcional à força motriz, isto é, a relação entre o fluxo e a força pode ser descrita por uma equação linear. A proporcionalidade entre o fluxo (J) e a força motriz é dada por:

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (3)$$

onde A é o coeficiente de permeação e $\frac{dX}{dx}$ é a força motriz expressa como o gradiente de X (temperatura, concentração, pressão) ao longo da coordenada x perpendicular à barreira de transporte.

Quando a força motriz é a pressão, a pressão osmótica da solução deve ser menor que a pressão externa aplicada, para que se dê o fluxo de permeado. A relação básica entre a pressão aplicada, a pressão osmótica e o fluxo de solvente através da membrana, é expresso, para membranas ideais semipermeáveis por:

$$J_w = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (4)$$

em que J_w é o fluxo de permeação da água ($\text{kg}/(\text{m}^2.\text{h})$), L_p é a permeabilidade hidráulica ($\text{kg}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{bar})$), ΔP é a pressão transmembranar (Bar), σ é o coeficiente de reflexão e $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica na solução de alimentação e na solução de permeado (Bar), (Kedem e Katchalsky, 1958).

De notar que neste modelo é assumido que a concentração de alimentação no seio da solução se considera aproximadamente igual à concentração na parede da membrana, o que nem sempre é verdade devido ao fenómeno da polarização da concentração.

Todos estes parâmetros podem ser determinados experimentalmente. Se o soluto não é completamente retido pela membrana, a diferença de pressão osmótica não é $\Delta\pi$ mas $\sigma\Delta\pi$. Quando a membrana é totalmente permeável ao soluto ($\sigma = 0$), a diferença de pressão osmótica aproxima-se de zero ($\sigma\Delta\pi \Rightarrow 0$) e o fluxo é descrito pela equação 2, que é a equação típica para membranas, quando o fluxo é proporcional à diferença de pressão. Como a diferença de pressão osmótica é zero, a relação entre a pressão hidrodinâmica ΔP e o fluxo J_w (de água) é linear, e o coeficiente de permeabilidade da água pode ser obtido através do declive da correspondente curva fluxo vs pressão.

O efeito geral da pressão está ilustrado na Figura 4. A baixas pressões, baixas concentrações na alimentação e elevadas velocidades na alimentação, isto é, em condições em que os efeitos de polarização de concentração são mínimos, o fluxo será afectado pela pressão sobre a membrana.

Desvios da relação linear fluxo vs pressão (Equação 2) serão observados a pressões superiores (apesar das outras condições de operação) devido à consolidação da camada de polarização de soluto. A independência da pressão ocorre a baixas pressões quando o caudal é menor ou quando as concentrações de alimentação são elevadas.

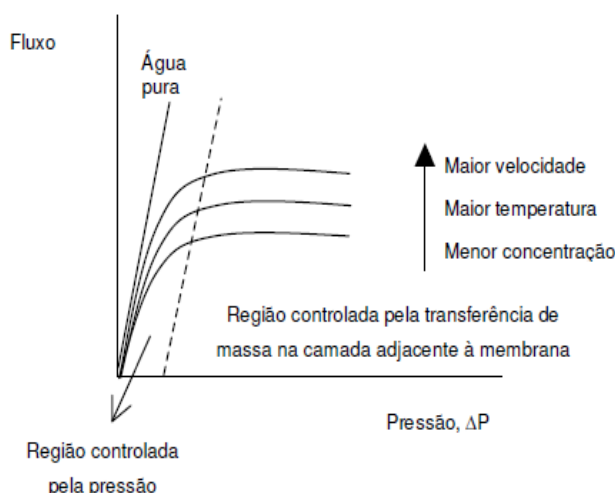


Figura 4 - Esquema do fluxo em função da pressão (Adaptado de Cheryan, 1998)

2.4 Química da Sílica

2.4.1 Características da sílica

O dióxido de silício ou sílica, SiO_2 , como é mais usualmente conhecida, encontra-se abundantemente distribuída no meio ambiente. Esta encontra-se usualmente dissolvida e precipitada em grande parte da superfície terrestre. Assim a sílica solúvel surge dos minerais, pedras, solos, areias e barros. A seguir ao carbono, a sílica é o elemento que forma maior número de compostos com outros elementos. Ao contrário das comuns cadeias $C-C-C$, da química do carbono, a magnitude da energia de ligação da cadeia $Si-O$ é consideravelmente maior do que a energia de ligação da cadeia $Si-H$ e mais do dobro da ligação $Si-Si$. Consequentemente, as cadeias do tipo $Si-O-Si-O$ são os esqueletos da química da sílica (Ning, 2003).

Esta existe em várias formas cristalinas, sendo a mais comum, o quartz, invariavelmente a sílica encontra-se no estado de oxidação $+IV$.

Sílica é o termo geral que compreende o dióxido de silício, SiO_2 , na sua forma cristalina, amorfa, hidratada e hidroxilada. Pode ser classificada, dependendo do seu tamanho, em solúvel, coloidal ou partículas de suspensão. A sílica solúvel apresenta diâmetros inferiores a 0,001 micrómetros, as partículas coloidais e supra-coloidais variam na gama dos 0,001 a 1 micrómetros e 1 a 10 micrómetros, respectivamente, enquanto que as partículas em

suspensão têm diâmetros superiores a 10 micrómetros. O conteúdo em silício é habitualmente dado em termos de massa de dióxido de silício.

Diferentes processos regulam as interacções sílica-água. Esses processos incluem dissolução, dissociação, precipitação, polimerização, complexação com metais formando silicatos, adsorção e dessorção (Sjoberg, 1996).

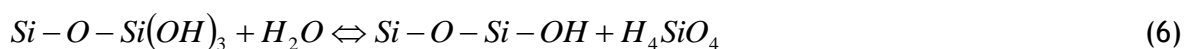
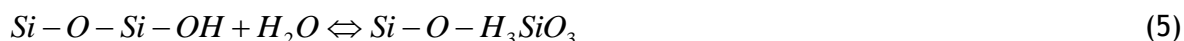
2.4.2 Interacções Sílica-Água

Sílica, na forma SiO_2 pode ser existir em duas formas, amorfa ou cristalina. Alguns dos compostos cristalinos da sílica são, o quartz, a cristobalite e a triademite. Sílica amorfa é a designação geral para a sílica sólida sem estrutura cristalina. Esta pode-se encontrar na forma de sílica monomérica, polimérica ou granular. Uma vez hidrolisada, a sílica monomérica também conhecida como sílica dissolvida, solúvel ou reactiva, forma o ácido silícico. A sílica polimérica é também conhecida por sílica coloidal e a sílica granular por sílica suspensa (Sheikholeslami e Tan, 1999).

O processo de dissolução da sílica amorfa na água ocorre quando a ligação sílica-oxigénio-sílica-oxigénio hidrolisa. O número de hidratação da sílica é 2, formando o ácido fraco, ácido de silício tetramérico ($SiO_2 \cdot 2H_2O$ ou H_4SiO_4).

Um mecanismo para a dissolução da sílica foi proposto por Fleming (1986), continuando a ser aceite.

Este considera que a dissolução se procede em dois passos: (1) formação de ácido de silício absorvido na superfície da sílica hidroxilada e (2) reacção adicional do ácido silícico quimicamente adsorvido com água dando origem ao H_4SiO_4 e também à sílica hidroxilada.



A solubilidade da sílica é influenciada sobretudo pela temperatura, pH e a presença de outros iões e compostos orgânicos. O efeito da pressão na solubilidade da sílica para valores até 100

bar e a temperatura inferiores a 100°C foi demonstrado ser negligível (Sheikholeslami *et al.*, 2000).

2.4.3 Equilíbrio de dissociação da sílica em água

As constantes de equilíbrio para as interações sílica-água são função da temperatura e da estrutura química da sílica (Iler, 1979).

O equilíbrio fundamental envolvido é:



A auto-protólise da água é descrita pela equação;



O balanço material total das espécies presentes em solução é dado por:

$$[SiO_2]_T = [Si(OH)_4] + [SiO(OH)_3^-] + [SiO(OH)_2^{2-}] \quad (11)$$

Deste modo, é possível obter as seguintes equações:

$$\frac{[Si(OH)_4]}{[SiO_2]_T} = \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right) \quad (12)$$

$$\frac{[SiO(OH)_3^-]}{[SiO_2]_T} = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} \right) \quad (13)$$

$$\frac{[SiO_2(OH)_2^{-2}]}{[SiO_2]_T} = \left(1 + \frac{[H^+]^2}{10^{-22,17}} + \frac{[H^+]}{K_2} \right) \quad (14)$$

que permitem traçar a seguinte curva normalizada:

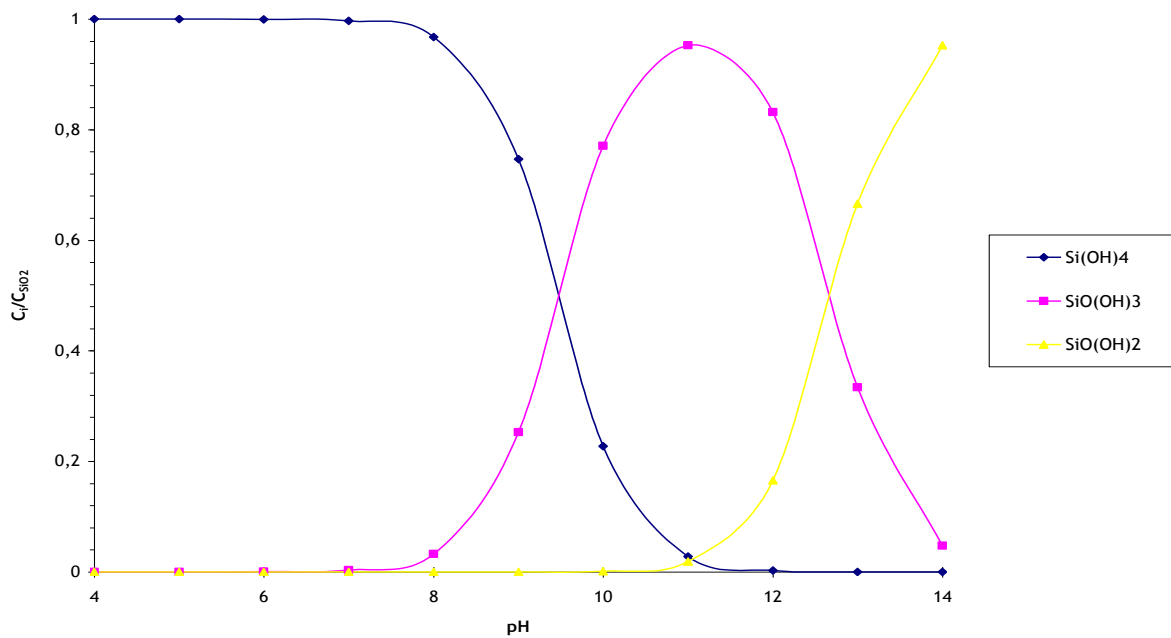


Figura 5 - Curva normalizada da dissociação em água das várias espécies iônicas da sílica amorfa

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

3.1 Descrição Experimental

3.1.1 Membranas

As experiências de filtração com membranas da salmoura diluída e de água bruta servirão para escolher a(s) membrana(s) mais adequada(s) à separação pretendida. Na filtração da salmoura diluída, interessa maximizar as retenções de sílica e de sulfato de sódio e minimizar a retenção de cloreto de sódio. Na filtração da água bruta, interessa maximizar as retenções de todos os sais, principalmente os iões não monovalentes. Além das retenções de iões, a escolha da membrana irá também considerar o fluxo de permeado.

As membranas utilizadas neste trabalho foram seleccionadas atendendo à compatibilidade química entre o material da membranas e os fluidos filtrados (salmoura diluída e água bruta) e atendendo à separação pretendida. Por exemplo, como a remoção de sílica da salmoura diluída aumenta com a alcalinidade do meio, a gama de pH de operação das membranas foi considerada na selecção.

Nas experiências foram utilizadas cinco membranas disponíveis no mercado (Tabela 2). Três membranas são de nanofiltração e as restantes são de ultrafiltração e de osmose inversa.

Tabela 2 - Características das membranas testadas

Tipo	Designação	Fabricante	pH	T _{max} °C	P _{max} Bar
UF	GR95PP	AlfaLaval	2-10	75	10
NF	DL	GE Osmonics	2-11	50	40
NF	MPF- 34	Koch Membranes	0-14	70	35
NF	SR-3	Koch Membranes	1-13	70	35
OI	SG	GE Osmonics	2-11	--	--

3.1.2 Instalação piloto de Nanofiltração

Na realização deste trabalho foi utilizada a unidade experimental de nanofiltração apresentada na Figura 6, e cujo esquema é mostrado na Figura 7. A instalação é composta por um reservatório de alimentação, por uma bomba de deslocamento positivo, por um módulo de membrana, por um permutador de calor de placas e por outros elementos de controlo e de segurança.

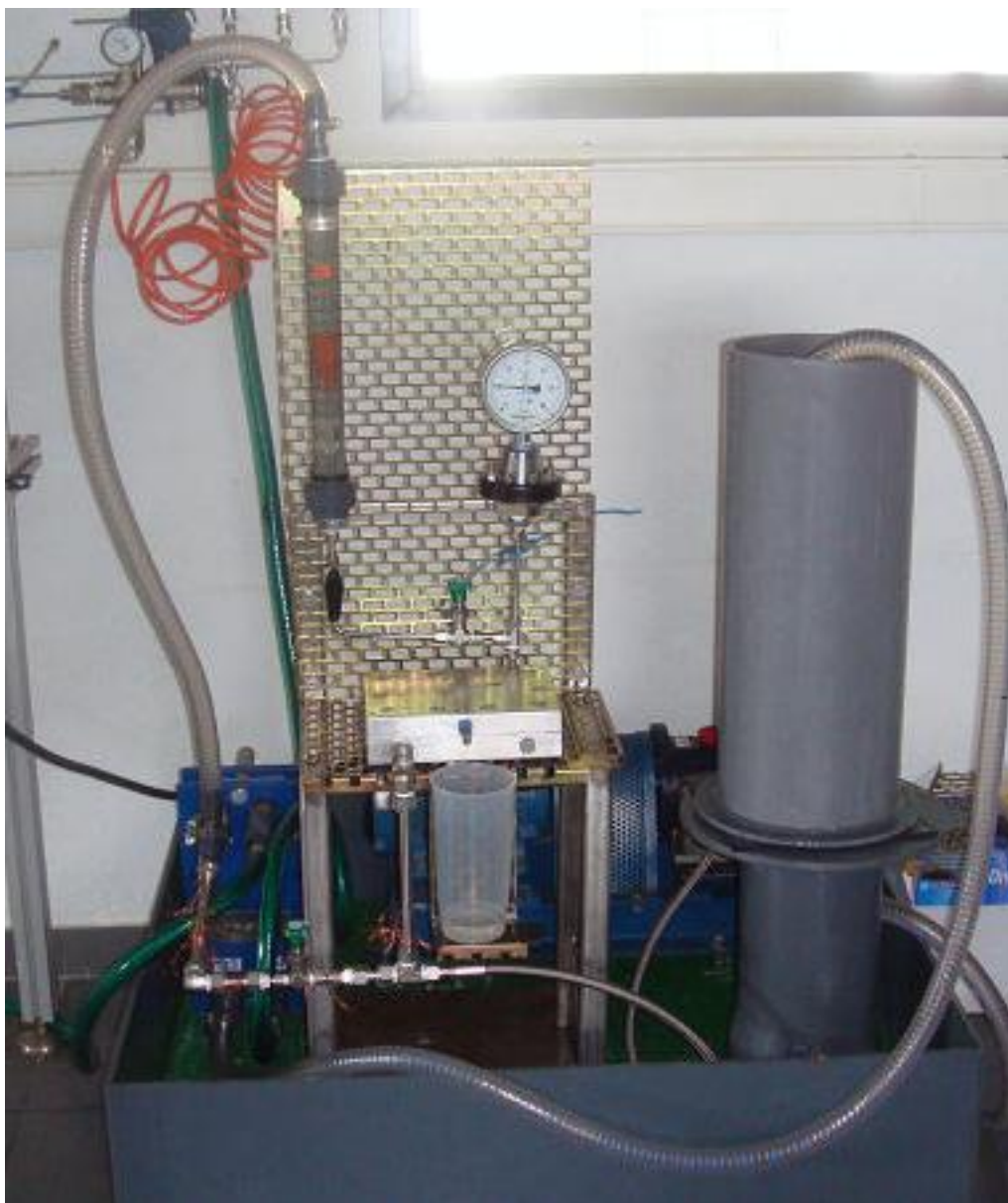


Figura 6 - Fotografia da instalação experimental

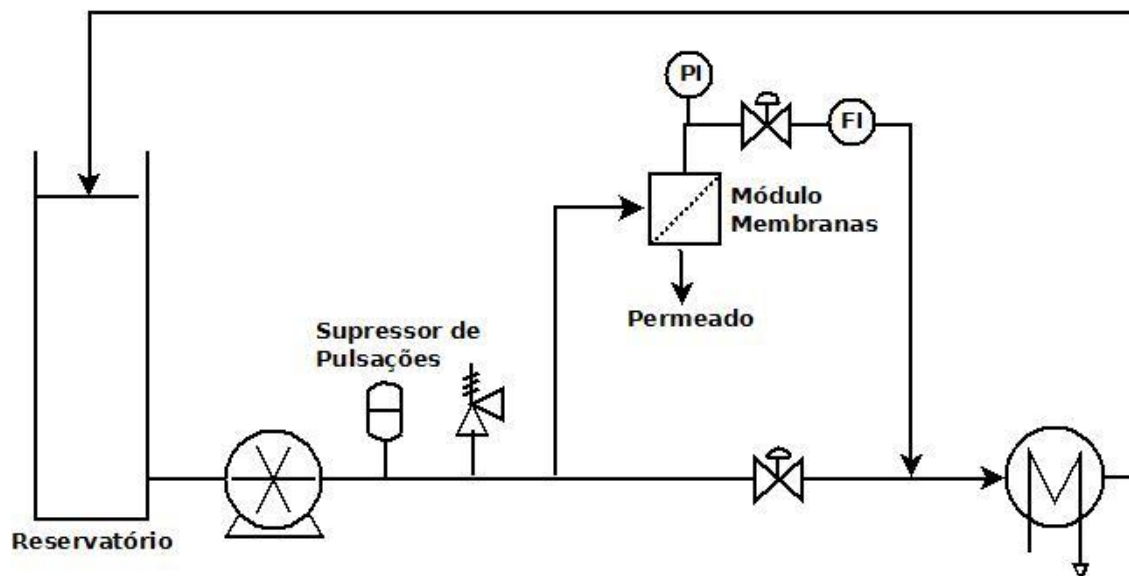


Figura 7 - Esquema simplificado da instalação experimental

No início da experiência, o fluido (salmoura diluída ou água bruta) é colocado no reservatório. Este reservatório, cujo volume permite considerar a composição do fluido constante durante as experiências, é o ponto de partida e de chegada do fluido que circula pela instalação experimental.

A circulação do fluido é realizada por uma bomba de deslocamento positivo conectada ao reservatório, modelo D/G-03-X da Hydra-Cell com um débito de 8 L/min e uma pressão máxima de 69 bar. A montante da bomba encontra-se um supressor de pulsação do mesmo fabricante da bomba para estabilizar o caudal e uma válvula de alívio de pressão regulada para 30 bar para segurança da instalação.

A bomba tem um débito constante, independente da pressão. Como nas experiências se deseja estudar a influência do caudal de alimentação, existe um by-pass ao módulo das membranas. Isto possibilita que parte do caudal circule através do módulo de membranas e o restante caudal passe pelo by-pass. A quantidade de fluido a passar pelo módulo de membranas e a pressão do fluido na alimentação são controladas por regulação de duas válvulas de agulha. O fecho da válvula de agulha no by-pass aumenta o caudal de alimentação e a pressão do fluido no módulo de membranas e a abertura da válvula de agulha colocada após o módulo de membranas diminui a pressão e aumenta o caudal de alimentação.

O módulo de membranas é constituído por dois blocos de aço inox entre os quais é colocada uma membrana de folha plana. A área de contacto entre os blocos tem a dimensão de 191x140 mm, mas uma parte da área tem como função fixar a membrana e isolar a alimentação e o permeado. A restante área é utilizada na transferência de massa entre a

alimentação e o permeado e tem uma área de 155 cm². Os blocos de aço inox têm reentrâncias onde são colocados os espaçadores, redes de plástico, que servem para minimizar a espessura do filme existente à superfície da membrana do lado da alimentação, onde o fluido circula tangencialmente à membrana, e para permitir a circulação do permeado para fora do módulo de membranas.

O caudal de fluido retido pela membrana é medido através de um rotâmetro de capacidade de 10000 L/h, calibrado para água. O erro de medida do caudalímetro e a grandeza do caudal de permeado comparada com a grandeza do caudal do fluido retido permite considerar o caudal de alimentação idêntico ao caudal de fluido retido. Por isso, não será feita distinção entre os dois. A pressão é medida por um manómetro.

O fluido não retido e o fluido que passou pelo by-pass são misturados e a corrente resultante passa por um permutador de calor de placas (Arsopi-Thermal FH00-HJ-12) para controlo da temperatura por permuta com água fria em co-corrente.

Após a passagem pelo permutador, o fluido regressa ao reservatório.

3.1.3 Experiências de Permeação

Os ensaios de permeação iniciaram-se com a etapa de condicionamento das membranas. O condicionamento das membranas é uma fase obrigatória do procedimento operativo de teste de membranas e serve para remover os compostos orgânicos provenientes do processo de fabrico das membranas e para hidratar as membranas.

Esta etapa consistiu numa primeira fase em colocar a membrana num recipiente com água desmineralizada durante um dia, sendo a água mudada com alguma periodicidade. Posteriormente, a membrana é montada no módulo de membranas com a face brilhante para o lado da alimentação e é passado água desmineralizada à temperatura ambiente, tangencialmente à membrana, com um caudal de alimentação de 150 L/h e uma pressão de 10 bar. A passagem de água para lavar a membrana é realizada até ficar constante o fluxo de permeado. No caso da membrana de ultrafiltração a pressão foi inferior e igual a 7 bar por esta membrana ter uma pressão máxima de operação muito inferior às pressões máximas de operação das outras membranas.

Após conclusão do condicionamento da membrana, os fluxos de permeado de água desmineralizada são medidos a diferentes pressões. Isto permite determinar os coeficientes de permeabilidade hidráulica das membranas. Os valores são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Permeabilidades hidráulicas das membranas, $Q_{alim}=300 \text{ L/h}$ e $\Delta P= 10,15,25 \text{ bar}$

Membrana	L_p $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$
GR95PP	4,6
DL	4,8
MPF-34	3,7
SR3	7,5
SG	1,2

Após o condicionamento da membrana, realizaram-se as experiências de filtração de salmoura diluída e de água bruta.

Na fase de arranque das experiências, a válvula de agulha colocada no by-pass está parcialmente aberta e a válvula de agulha colocada após o módulo de membrana está parcialmente fechada. Isto permite obter uma pressão abaixo de 10 bar na membrana, evitando a delaminação das membranas. Em seguida acciona-se a bomba e, após o período inicial de instabilidade, altera-se a regulação das válvulas de agulha para obter as condições de pressão e de caudal de alimentação desejados.

A recolha das amostras dos fluidos de alimentação e de permeado em cada experiência só tem início após estabilização das condições de operação (pressão, temperatura e caudal de alimentação) e do caudal de permeado.

Contudo, foi realizada a medição do caudal de permeado mesmo na fase inicial. O permeado é recolhido num frasco de amostras previamente pesado, registando-se o tempo de amostragem com um cronómetro. Após recolha da amostra, o frasco é novamente pesado para, por diferença, ser determinada a massa da amostra. O caudal de permeado é calculado a partir da massa de amostra e do tempo de amostragem e é registado. Este acompanhamento foi realizado pelo menos nos primeiros quarenta e cinco minutos e prolongou-se ao longo da experiência.

Após o sistema estar estabilizado, as amostras de permeado, que até essa altura eram adicionadas no reservatório, são recolhidas para posterior análise. Além da recolha de amostras do permeado, também são recolhidas amostras da alimentação, para determinar a retenção dos sais pelas membranas em estudo.

A paragem da instalação foi efectuada lentamente para evitar variações bruscas de pressão e caudal, que poderiam provocar o rompimento das membranas.

No final das experiências, após a paragem da bomba, o reservatório era esvaziado e limpo, sendo em seguida cheio com água desmineralizada. Em seguida a bomba era reiniciada permitindo a circulação de água por todo o sistema de forma a permitir a lavagem das tubagens e da membrana, assim como da própria bomba, não retornando ao reservatório.

3.1.4 Métodos analíticos

A determinação quantitativa dos iões presentes nas amostras de solução mãe e permeado recolhidas durante as experiências foi realizada por diferentes métodos analíticos, adaptados do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Assim a concentração de sílica e sulfatos foi determinada por ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), por EAM (Espectofotometria de Absorção Molecular) e cromatografia iónica enquanto que a concentração de cloratos foi determinada por titulação. Foram ainda medidas densidades e pH de todas as amostras recolhidas.

3.2 Resultados experimentais e Discussão

3.2.1 Filtração de Salmoura Diluída

As cinco membranas descritas anteriormente, GR95PP, DL, MPF-34, SR-3 e SG, foram testadas nas experiências de filtração de salmoura diluída. Nesta fase realizaram-se dois a três ensaios para comparar a performance das membranas nos critérios com interesse neste trabalho. Esses critérios são maximização do fluxo de permeado, minimização da retenção do cloreto de sódio e maximização da retenção da sílica e do sulfato de sódio.

3.2.1.1 Membrana de ultrafiltração GR95PP

Na fase de condicionamento da membrana GR95PP fez-se passar água desmineralizada através da membrana. O fluxo de permeado no final do condicionamento foi de 32 kg/(m².h) a 7 bar e 25°C. Contudo, apesar de a pressão de operação ser superior na experiência de filtração de salmoura diluída, o fluxo de permeado foi muito inferior ao fluxo de permeado de água. O fluxo de permeado de salmoura diluída a 10 bar foi 7 kg/(m².h).

A redução do fluxo de permeado observada com a mudança de fluido levou a realizar as restantes experiências de filtração de salmoura com caudais de alimentação inferiores e à pressão máxima de operação da membrana.

Na Tabela 4 encontram-se as condições operatórias das experiências de filtração de salmoura diluída realizadas com a membrana GR95PP e o fluxo de permeado obtido.

Tabela 4 - Condições operatórias da membrana de ultrafiltração GR95PP e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para uma salmoura com cerca de 3 ppm de sílica

Exp.	T °C	ΔP Bar	Q_{alim}^a L/h	Q_{perm} g/min	J_p kg/(m ² .h)
1	25	10	360	1,2	5
2	23	10	270	1,5	7
3	25	10	180	1,5	7

O fluxo de permeado de salmoura foi menor na experiência com o maior caudal de alimentação. Este facto parece estranho à primeira vista, dado o aumento do caudal de alimentação diminuir a resistência à transferência de massa no filme do lado da alimentação. Assim como a diferença de pressão osmótica entre as duas faces da membrana pode explicar a diminuição do fluxo de permeado com a alteração do fluido de água para salmoura, também a diferença de pressão osmótica poderá esclarecer a diminuição do fluxo de permeado com o aumento do caudal de alimentação.

Para isso, é necessário interpretar os dados analíticos das soluções recolhidas nas experiências (Tabela 5 e 6). As soluções de salmoura de alimentação e de permeado recolhidas durante as experiências foram analisadas para determinação das concentrações de sulfato de sódio e de sílica, do valor de pH e da densidade.

^a Valores de caudal de alimentação corrigido (ver apêndice A)

Tabela 5 - Densidade e pH das salmouras de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de ultrafiltração GR95PP

Exp.	Alimentação		Permeado	
	pH (°C)	ρ^b	pH (°C)	ρ
1	10,5 (22)	1,138	10,4 (23)	1,130
2	10,5 (22)	1,135	10,4 (22)	1,121
3	10,5 (22)	1,129	10,3 (23)	1,121

Tabela 6 - Concentração de sulfato de sódio e sílica nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de ultrafiltração GR95PP

Exp.	Alimentação		Permeado		Remoção %	
	$C_{Na_2SO_4}^c$ mg/L	$C_{SiO_2}^d$ mg/L	$C_{Na_2SO_4}$ mg/L	C_{SiO_2} mg/L	Na_2SO_4	SiO_2
1	296	5,1/5,6	169	4,5/4,0	43	12/29
2	272	4,6/4,6	194	4,4/3,9	29	4/15
3	251	4,7/5,4	192	4,5/4,1	24	4/23

Os valores de pH das soluções de alimentação foram 10,5 e as soluções de permeado têm um pH ligeiramente menor. Igual tendência se verifica para a densidade, ou seja, uma redução da densidade entre as soluções de alimentação e as soluções de permeado.

A diminuição da densidade significa que existe uma menor concentração de sais no permeado do que na alimentação e, portanto, há uma diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana. A pressão osmótica cria um efeito contrário ao efeito da pressão transmembranar aplicada, diminuindo o fluxo de permeado.

Nas experiências de condicionamento da membrana com água não se faz sentir o efeito da pressão osmótica, facto que explica o maior valor de fluxo de permeado obtido.

Nas experiências de filtração de salmoura diluída, a pressão osmótica calculada, considerando as concentrações salinas nas soluções de alimentação e de permeado, foi cerca de 15 bar.

^b Valores medidos a 22°C

^c Valores obtidos por análise EAM

^d Valores obtidos por análise EAM/ICP

Possivelmente, o efeito da pressão osmótica faz-se sentir mais com o aumento do caudal de alimentação porque, apesar da espessura de filme diminuir com o aumento do caudal de alimentação e portanto a resistência à transferência de massa ser menor, o aumento da concentração de cloreto de sódio à superfície da membrana aumenta a diferença de pressão osmótica entre as duas superfícies da membrana. Se assim for, o aumento do caudal de circulação provocou um aumento do efeito da pressão osmótica.

Além de os dados analíticos poderem permitir explicar a diminuição do fluxo de permeado, também indicam que a remoção do sulfato de sódio entre a alimentação e o permeado variou entre 20 a 40 % e que diminui com o aumento do fluxo de permeado.

Em relação à remoção de sílica foram calculados dois valores de remoção por terem sido utilizados dois métodos analíticos para determinar a concentração de sílica.

A sílica pode estar presente em solução aquosa sob diferentes formas contendo um ou mais átomos de silício e combinada ou não com catiões. Isto levou a realizar a determinação da concentração por dois métodos analíticos distintos (por EAM - Espectrofotometria Absorção Molecular e por ICP) para fundamentar a escolha da membrana o melhor possível. De acordo com o método de análise, a remoção da sílica foi entre 4 e 12 % por EAM e foi entre 15 e 30% por ICP. Estes valores são pequenos atendendo ao objectivo deste trabalho.

A remoção do cloreto de sódio variou entre 5 a 10%, calculada a partir das densidades das soluções recolhidas (ver Tabela 7), o que se pode considerar uma gama de valores interessante uma vez que se pretende minimizar a remoção de cloreto de sódio pois é matéria-prima do processo de electrólise de cloreto de sódio.

Tabela 7 - Composição química das salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de ultrafiltração GR95PP

Exp.	Alimentação				Permeado			
	W_{H_2O} ^e	W_{NaCl}	$W_{Na_2SO_4}$	W_{NaClO_3}	W_{H_2O}	W_{NaCl}	$W_{Na_2SO_4}$	W_{NaClO_3}
1	0,813	0,185	2,6E-4	1,9E-3	0,822	0,176	1,5E-4	1,9E-3
2	0,816	0,182	2,4E-4	1,9E-3	0,833	0,165	1,7E-4	1,9E-3
3	0,816	0,182	2,2E-4	1,9E-3	0,833	0,165	1,7E-4	1,9E-3

^e Valores da composição química da salmoura calculados em apêndice (ver apêndice A)

3.2.1.2 Membrana de nanofiltração MPF-34

Após condicionamento da membrana MPF-34, mediram-se os fluxos de permeado com água desmineralizada para duas pressões à temperatura média de 32°C. Os valores obtidos foram 55 e 92 kg/(m².h) para 15 e 25 bar, respectivamente. O valor de fluxo de permeado para a pressão de 10 bar não foi obtido por o supressor ter avariado.

Na Tabela 8 encontram-se as condições operatórias das experiências de filtração de salmoura diluída realizadas com a membrana de nanofiltração MPF-34 e o fluxo de permeado medido em cada experiência.

Tabela 8 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração MPF-34 e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para uma salmoura com cerca de 3 ppm de sílica

Exp.	T °C	ΔP Bar	Q_{alim}^a L/h	Q_{perm} g/min	J_p kg/(m ² .h)
1	32	25	360	2,2	10
2	30	25	360	1,9	8

As duas experiências preliminares de filtração de salmoura diluída foram realizadas à pressão de 25 bar e com um caudal de circulação de 360 L/h, tendo sido variado o valor de pH da salmoura entre 9,5 e 10,2.

Em qualquer uma das experiências o fluxo de permeado foi inferior ao fluxo de permeado medido com água e o motivo foi discutido anteriormente. A experiência 1 foi realizada com salmoura menos alcalina do que a experiência 2 (Tabela 9), tendo-se observado uma diminuição do fluxo de permeado com o aumento de pH da salmoura.

A relação entre o fluxo do permeado e a alcalinidade pode provavelmente ser explicado pela existência de carga negativa na superfície da membrana polimérica em estudo. O aumento da alcalinidade da salmoura aumentou a carga à superfície da membrana, dificultando a passagem dos co-íões, e portanto diminuindo o fluxo de permeado.

Tabela 9 - Densidade e pH das salmouras de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração MPF-34

Exp.	Alimentação		Permeado	
	pH (°C)	ρ^b	pH (°C)	ρ
1	9,5 (23,8°C)	1,134	9,2 (24,4°C)	1,120
2	10,2 (23,4°C)	1,130	10,1 (23,4°C)	1,122

As soluções recolhidas nas experiências foram analisadas para determinar-se as concentrações de sulfato de sódio e de outros sais, entre outros parâmetros (Tabela 10). Os valores obtidos mostram que a remoção do sulfato de sódio entre a alimentação e o permeado foi superior a 97 % e que a remoção diminuiu com o aumento do fluxo de permeado.

Tabela 10 - Concentração de sulfato de sódio e sílica nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração MPF-34

Exp.	Alimentação		Permeado		Remoção %	
	$C_{Na_2SO_4}^c$ mg/L	$C_{SiO_2}^c$ mg/L	$C_{Na_2SO_4}$ mg/L	C_{SiO_2} mg/L	Na_2SO_4	SiO_2
1	930	15,5	27	9,6	97	38
2	925	13,9	15	9,6	> 98	31

Um outro parâmetro analisado por EAM foi a concentração de sílica. A sua remoção variou entre 31 e 38 % e diminuiu com o aumento de pH. Este facto não está de acordo com o esperado. O aumento de pH aumenta a fracção de sílica aniónica presente em solução pelo que a membrana de nanofiltração devia reter com mais facilidade a sílica. Além de um possível erro na análise, uma outra explicação é possível. A membrana pode ter capacidade idêntica de remoção da sílica iónica e não iónica nesta gama de pH. Caso esta membrana seja uma das mais adequadas aos propósitos deste trabalho, haverá interesse em esclarecer este aspecto.

A remoção do cloreto de sódio variou entre 6 a 10%, calculada a partir das densidades das soluções recolhidas (ver Tabela 11).

Tabela 11 - Composição química das salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração MPF-34

Exp.	Alimentação				Permeado			
	$W_{H_2O}^e$	W_{NaCl}	$W_{Na_2SO_4}$	W_{NaClO_3}	W_{H_2O}	W_{NaCl}	$W_{Na_2SO_4}$	W_{NaClO_3}
1	0,817	0,180	8,2E-4	1,9E-3	0,834	0,164	2,4E-5	1,9E-3
2	0,822	0,175	8,2E-4	1,9E-3	0,832	0,166	1,3E-5	1,9E-3

3.2.1.3 Membrana de nanofiltração TFC-SR3

Após condicionamento da membrana TFC-SR3 determinou-se o fluxo de permeado à pressão de 20 bar e à temperatura média de 31°C. O fluxo de permeado de água foi 137 kg/(m².h). Posteriormente, realizaram-se as experiências de filtração de salmoura diluída cujas condições operatórias e os fluxos de permeado estão indicadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração TFC-SR3 e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para uma salmoura com cerca de 3 ppm de sílica

Exp.	T °C	ΔP Bar	Q_{alim}^a L/h	Q_{perm} g/min	J_p kg/(m ² .h)
1	30	25	360	7,3	32
2	30	25	360	6,5	28

Tal como foi realizado nas experiências com a membrana MPF-34, também nestas experiências se variou o pH da salmoura. A salmoura utilizada na experiência 1 tem um pH perto de 9 e foi medido um fluxo de permeado de 32 kg/(m².h). A experiência 2, realizada com salmoura mais alcalina com pH 10,1, teve um fluxo de permeado menor. Esta situação foi observada para a outra membrana Koch, a MPF-34.

Em qualquer das experiências o fluxo de permeado de salmoura foi inferior ao fluxo de permeado de água. Esta diminuição é esperada ao analisar-se as densidades das salmouras de alimentação e das salmouras de permeado (Tabela 13). O permeado tem uma menor salinidade, menor densidade, que a alimentação pelo que durante as experiências o efeito da pressão osmótica contrariou o efeito da pressão transmembranar.

Tabela 13 - Densidade e pH das salmouras de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3

Exp.	Alimentação		Permeado	
	pH (°C)	ρ^b	pH (°C)	ρ
1	9,0 (21,3 °C)	1,110	8,3 (20,8 °C)	1,098
2	10,1 (21,4°C)	1,132	9,8 (21,4°C)	1,121

As soluções recolhidas nas experiências foram analisadas para determinar a concentração de sulfato de sódio e a concentração de sílica, nas soluções de salmoura de alimentação e de permeado (Tabela 14).

A remoção do sulfato de sódio entre a alimentação e o permeado foi superior a 98%, não tendo variado com o fluxo de permeado.

Relativamente à remoção da sílica, esta variou entre 51 e 67%. Ao contrário do observado para a membrana MPF-34, a remoção da sílica não diminui com o aumento do pH, facto que está de acordo com o esperado.

Tabela 14 - Concentração de sulfato de sódio e de sílica nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3

Exp.	Alimentação		Permeado		Remoção %	
	$C_{Na_2SO_4}^c$	$C_{SiO_2}^c$	$C_{Na_2SO_4}$	C_{SiO_2}	Na_2SO_4	SiO_2
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		
1	921	8,9	15	4,4	>98	51
2	930	9,0	15	3,0	> 98	67

A remoção do cloreto de sódio variou entre 8 a 11%, calculada a partir das densidades das soluções recolhidas (ver Tabela 15)

Tabela 15 - Composição química das salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3

Exp.	Alimentação				Permeado			
	$W_{H_2O}^e$	W_{NaCl}	$W_{Na_2SO_4}$	W_{NaClO_3}	W_{H_2O}	W_{NaCl}	$W_{Na_2SO_4}$	W_{NaClO_3}
1	0,846	0,151	8,3E-4	2,0E-3	0,861	0,137	1,3E-5	2,0E-3
2	0,820	0,178	8,2E-4	1,9E-3	0,833	0,165	1,3E-5	1,9E-3

3.2.1.4 Membrana de nanofiltração DL

O condicionamento da membrana de nanofiltração DL foi realizado de acordo com o descrito na secção experimental deste trabalho. Em seguida foram medidos os fluxos de permeado com água desmineralizada a um caudal de alimentação de 300 L/h e às pressões de 25, 15 e 10 bar. Os valores de fluxo de permeado nestas condições foram de 119, 71 e 43 kg/(m².h) respectivamente, a uma temperatura média de 30°C

Os elevados fluxos de permeado obtidos com água desmineralizada em comparação com as anteriores levaram a crer que esta membrana, face aos objectivos pretendidos neste trabalho, pudesse ser promissora. As experiências preliminares, as duas primeiras experiências da Tabela 16, confirmaram essa suposição. Por isso, decidiu-se caracterizar de forma mais detalhada esta membrana, variando todos os parâmetros de interesse (pressão, temperatura, caudal de alimentação e concentração de sílica).

Na Tabela 16 encontram-se as condições operatórias das experiências de filtração de salmoura com a membrana DL e os fluxos de permeado. As experiências 12 a 15 foram realizadas com teor de sílica dez vezes superior ao teor de sílica nas restantes.

Os resultados das experiências realizadas com esta membrana mostram existir alguma influência das variáveis operatórias no fluxo de permeado. Assim, nas experiências com igual temperatura, igual caudal de alimentação de salmoura e igual concentração de sílica, o fluxo de permeado aumenta com o aumento da pressão transmembranar imposta ao sistema. O aumento da temperatura, mantendo a pressão, o caudal de alimentação e a concentração de sílica constantes, causa o aumento do fluxo de permeado. Em relação ao caudal de alimentação, mantendo as demais variáveis constantes, o aumento do caudal de alimentação não aumenta de forma significativa o fluxo de permeado, embora se observe um ligeiro aumento. Por último, o aumento em dez vezes do teor de sílica na solução de salmoura, diminui de modo pouco significativo o fluxo de permeado, para iguais temperaturas e caudais de alimentação.

Tabela 16 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração DL e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para uma salmoura com cerca de 3 ppm de sílica (experiências 1 a 11) e para uma salmoura com cerca de 30 ppm de sílica (experiências 12 a 15)

Exp.	T °C	ΔP Bar	Q_{alim}^a L/h	Q_{perm} g/min	J_p kg/(m ² .h)
1	23	25	270	9,4	41
2	24	25	360	9,4	41
3	22	15	270	6,7	29
4	20	15	130	5,9	26
5	22	25	130	8,7	38
6	25	15	270	6,6	29
7	44	15	270	11,0	48
8	45	25	270	16,4	72
9	47	25	360	17,2	75
10	46	25	130	16,1	70
11	46	25	270	16,3	71
12	42	25	270	15,9	70
13	44	25	360	16,8	73
14	47	25	130	17,0	74
15	47	25	260	17,3	76

O caudal de alimentação e a concentração de sílica têm influência directa no filme junto da superfície da membrana do lado da alimentação.

Nestas experiências, além dos parâmetros analíticos determinados nas experiências com as outras membranas, foram analisados os teores de clorato de sódio e de alumínio nas soluções de alimentação e de permeado. Os valores analíticos e remoções calculadas a partir destes estão indicados nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17 - Densidade e pH das salmouras de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL

Exp.	Alimentação		Permeado	
	pH (°C)	ρ^b	pH (°C)	ρ
1	10,4 (19)	1,128	10,3 (19)	1,124
2	10,3 (19)	1,130	10,3 (19)	1,122
3	10,3 (26)	1,133	10,2 (20)	1,128
4	10,6 (19)	1,133	10,3 (19)	1,127
5	10,3 (19)	1,128	10,2 (19)	1,123
6	10,2 (20)	1,122	10,2 (20)	1,117
7	10,1 (22)	1,127	10,0 (22)	1,124
8	10,9 (24)	1,128	10,8 (24)	1,123
9	10,9 (24)	1,131	10,8 (24)	1,124
10	10,9 (24)	1,132	10,8 (24)	1,127
11	10,9 (23)	1,135	10,8 (23)	1,128
12	10,6 (21)	1,132	10,4 (22)	1,126
13	10,6 (21)	1,133	10,5 (21)	1,126
14	10,6 (19)	1,135	10,5 (21)	1,129
15	10,6 (19)	1,136	10,5 (21)	1,130

Tabela 18 - Concentração de sulfato de sódio e sílica nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL

Exp.	Alimentação		Permeado		Remoção %	
	$C_{Na_2SO_4}^f$ mg/L	$C_{NaClO_3}^g$ g/L	$C_{Na_2SO_4}$ mg/L	C_{NaClO_3} g/L	Na_2SO_4	$NaClO_3$
1	299	2,1	15	2,1	> 95	0
2	304	2,1	15	2,1	> 95	0
3	274	2,1	15	2,0	> 95	5
4	301	2,0	15	2,0	> 95	0
5	363	2,0	15	2,0	> 96	0
6	351	1,9	15	1,8	> 96	5
7	359	2,1	15	2,1	> 96	0
8	534	2,3	15	2,3	> 97	0
9	558	2,3	15	2,3	> 97	0
10	665	2,6	15	2,4	> 98	8
11	800	2,6	15	2,5	> 98	5
12	583	2,3	15	2,2	> 97	5
13	610	2,4	15	2,2	> 98	8
14	657	2,4	15	2,3	> 98	5
15	748	2,3	15	2,3	> 98	0

^f Valores obtidos por análise EAM (nível de quantificação ~10)

^g Valores obtidos por titulação com Iodeto de Potássio

Tabela 19 - Concentração de sílica e de alumínio nas salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL

Exp.	Alimentação		Permeado		Remoção %	
	$C_{SiO_2}^d$	C_{Al}^h	C_{SiO_2}	C_{Al}^i	SiO ₂	Al
	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L		
1	2,9/3,2	110	0,6/0,6	<75	79/81	> 32
2	3,1/3,5	130	1,3/0,7	<75	58/80	> 42
3	4,6/4,7	230	1,5/1,6	<75	67/66	> 67
4	4,8/4,9	260	1,4/1,1	<75	71/78	> 71
5	3,0/3,6	140	1,7/0,9	<75	43/75	> 46
6	3,0/3,4	120	1,2/1,0	<75	60/71	> 38
7	3,2/3,4	140	0,9/1,5	<75	72/56	> 46
8	5,2/3,7	75	2,9/1,2	<75	44/68	> 0
9	6,4/4,0	90	1,7/0,8	<75	73/80	> 17
10	5,9/4,3	100	2,3/0,9	<75	61/79	> 25
11	7,4/5,4	160	1,9/1,3	<75	74/76	> 53
12	36,9/24,4	--	9,6/7,2	<75	74/70	--
13	38,5/26,3	--	9,6/7,8	<75	75/70	--
14	40,2/28,7	--	15,8/--	<75	61/--	--
15	45,3/31,3	--	15,3/11,1	<75	66/65	--

A remoção do sulfato de sódio foi superior a 95%, como seria de esperar atendendo às especificações da membrana de nanofiltração. A remoção do clorato de sódio foi insignificante variando entre 0 e 8 %.

Relativamente à remoção de alumínio, não se pode apresentar uma gama de remoção porque o método analítico não permite determinar teores inferiores a 75 ppb. A análise dos permeados deu sempre valores inferiores ao limite de quantificação, embora o teor de

^h Valores obtidos por EAM

ⁱ Nível de quantificação do método de análise ~75

alumínio na salmoura de alimentação estivesse entre 75 e 260 ppb. Elevadas remoções de alumínio são importantes uma vez que este ião complexa facilmente com os vários iões presentes na salmoura.

A remoção da sílica, analisada por dois métodos analíticos distintos (EAM e ICP) por sua vez variou entre 43 e 81 %, valores estes satisfatórios tendo em conta o objectivo deste estudo. Estes valores são ainda mais significativos pelo facto de as salmoura com pequeno e elevado teor de sílica terem remoções de sílica similares.

A remoção do cloreto de sódio variou entre 2 e 6%, calculada através das densidades das soluções recolhidas (ver Tabela 20).

Tabela 20 - Composição química das salmouras de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL

Exp.	Alimentação				Permeado			
	$W_{H_2O}^e$	W_{NaCl}	$W_{Na_2SO_4}$	W_{NaClO_3}	W_{H_2O}	W_{NaCl}	$W_{Na_2SO_4}$	W_{NaClO_3}
1	0,818	0,179	2,6E-4	1,8E-3	0,824	0,174	1,3E-5	1,8E-3
2	0,818	0,179	2,7E-4	1,8E-3	0,826	0,173	1,3E-5	1,8E-3
3	0,824	0,174	2,4E-4	1,8E-3	0,829	0,169	1,3E-5	1,8E-3
4	0,822	0,176	2,7E-4	1,8E-3	0,832	0,167	1,3E-5	1,8E-3
5	0,824	0,173	3,2E-4	1,8E-3	0,832	0,167	1,3E-5	1,8E-3
6	0,832	0,166	3,1E-4	1,7E-3	0,838	0,161	1,3E-5	1,6E-3
7	0,826	0,172	3,2E-4	1,9E-3	0,829	0,169	1,3E-5	1,8E-3
8	0,824	0,173	4,7E-4	2,1E-3	0,830	0,167	1,3E-5	2,0E-3
9	0,821	0,177	4,9E-4	2,1E-3	0,829	0,169	1,3E-5	2,1E-3
10	0,820	0,177	5,9E-4	2,3E-3	0,826	0,172	1,3E-5	2,2E-3
11	0,816	0,181	7,1E-4	2,2E-3	0,825	0,173	1,3E-5	2,2E-3
12	0,820	0,178	5,2E-4	2,0E-3	0,827	0,171	1,3E-5	1,9E-3
13	0,819	0,179	5,4E-4	2,1E-3	0,827	0,171	1,3E-5	1,9E-3
14	0,816	0,181	5,8E-4	2,1E-3	0,823	0,175	1,3E-5	2,0E-3
15	0,815	0,182	6,6E-4	2,1E-3	0,822	0,176	1,3E-5	2,0E-3

3.2.1.5 Comparação dos resultados de filtração de salmoura diluída com as membranas estudadas.

A Figura 8 tem representado os fluxos de permeado medidos nas experiências de filtração de salmoura diluída com as diferentes membranas estudadas neste trabalho. Tal como referido anteriormente, verifica-se por observação do gráfico representado abaixo, que a membrana de nanofiltração DL foi a membrana com maior fluxo de permeado para qualquer pressão transmembranar. Uma outra membrana com elevado fluxo de permeado, embora menor, é a membrana TFC-SR3.

A membrana DL parece ser a escolha mais adequada com base num critério do fluxo de permeado por ter o maior fluxo de permeado. Isto permite diminuir a área de membrana necessária e, portanto, diminuir o investimento da sua aquisição.

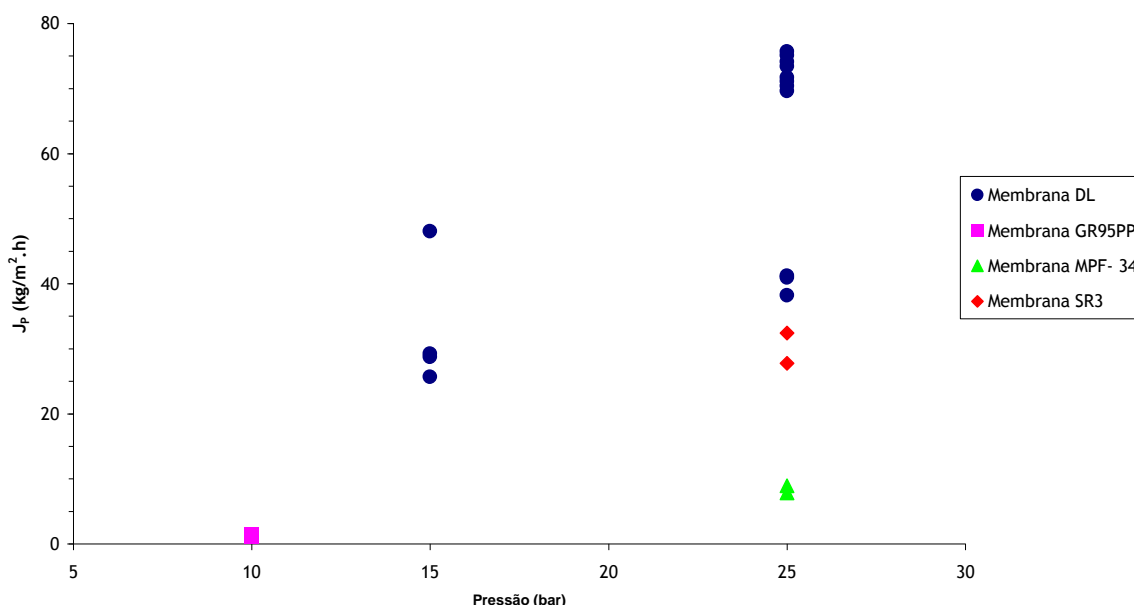


Figura 8 - Comparação dos fluxos de permeado de salmoura diluída das experiências realizadas com as membranas GR95PP, DL, MPF-34 e TFC-SR3

Um outro critério referido anteriormente foi a remoção de sílica. A membrana DL continua a apresentar as remoções de sílica mais elevadas, embora em alguns casos a membrana TFC-SR3 permita obter remoções de sílica comparáveis com salmoura menos alcalina (Figura 9). Assim, propõe-se a realização de mais experiências com a membrana TFC-SR3 para verificar a possibilidade de utilizar essa membrana em vez da membrana DL para a separação em causa.

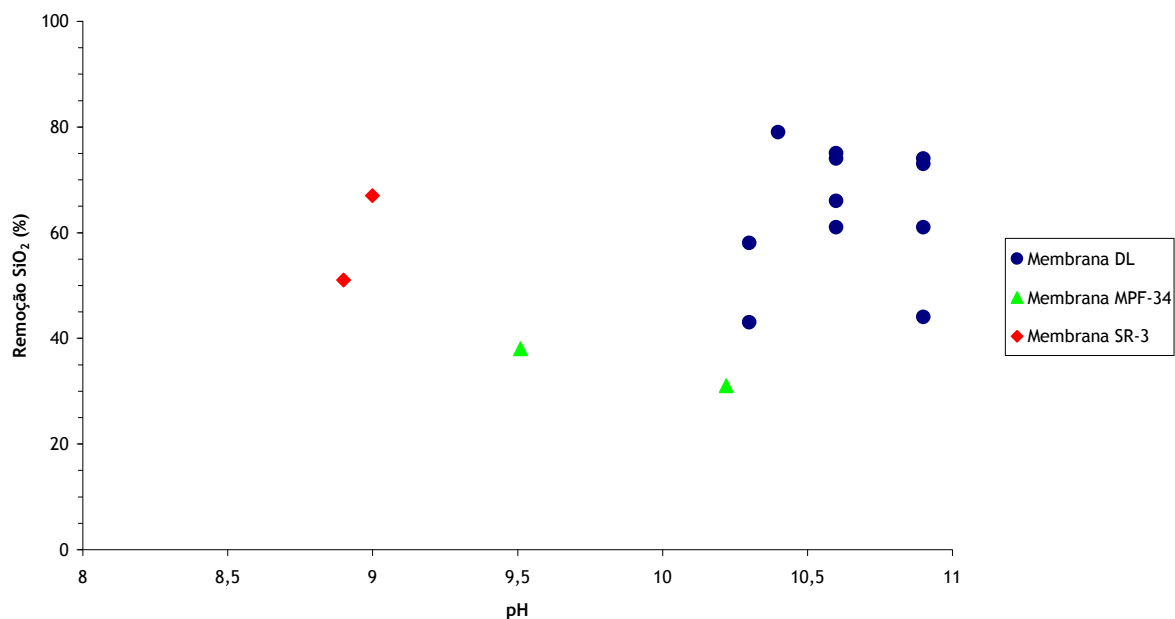


Figura 9 - Remoção de sílica em função do pH

Apesar da membrana de nanofiltração DL parecer apresentar a melhor performance relativamente a todas as outras membranas, por observação das Figuras 10, 11 e 12 é possível notar um desempenho muito satisfatório da membrana SR-3 relativamente à remoção de sais não monovalentes. No entanto como esta membrana só foi testada para pressões de 25 bar, será interessante como trabalho a desenvolver no futuro, fazer testes para pressões mais baixas e também tentar caracterizar o comportamento desta membrana para valores de pH menos alcalinos, uma vez que se verificou uma tendência para valores satisfatórios de remoção de sílica, a valores de pH mais baixos.

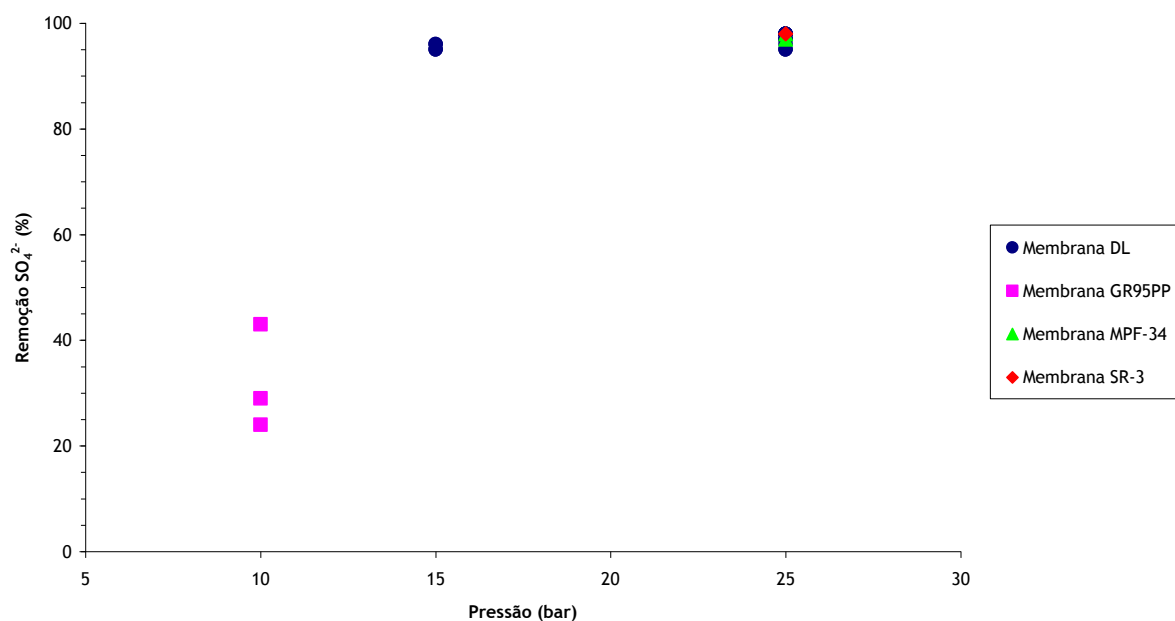


Figura 10 - Remoção do sulfato de sódio em função da pressão transmembranar

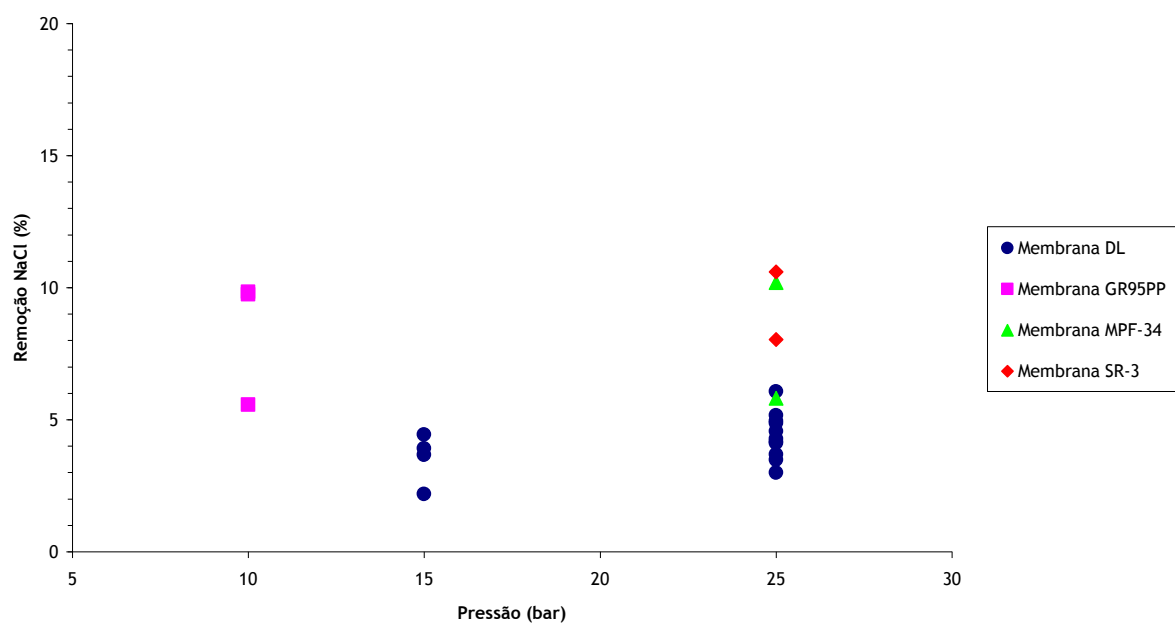


Figura 11 - Remoção de cloreto de sódio em função da pressão transmembranar

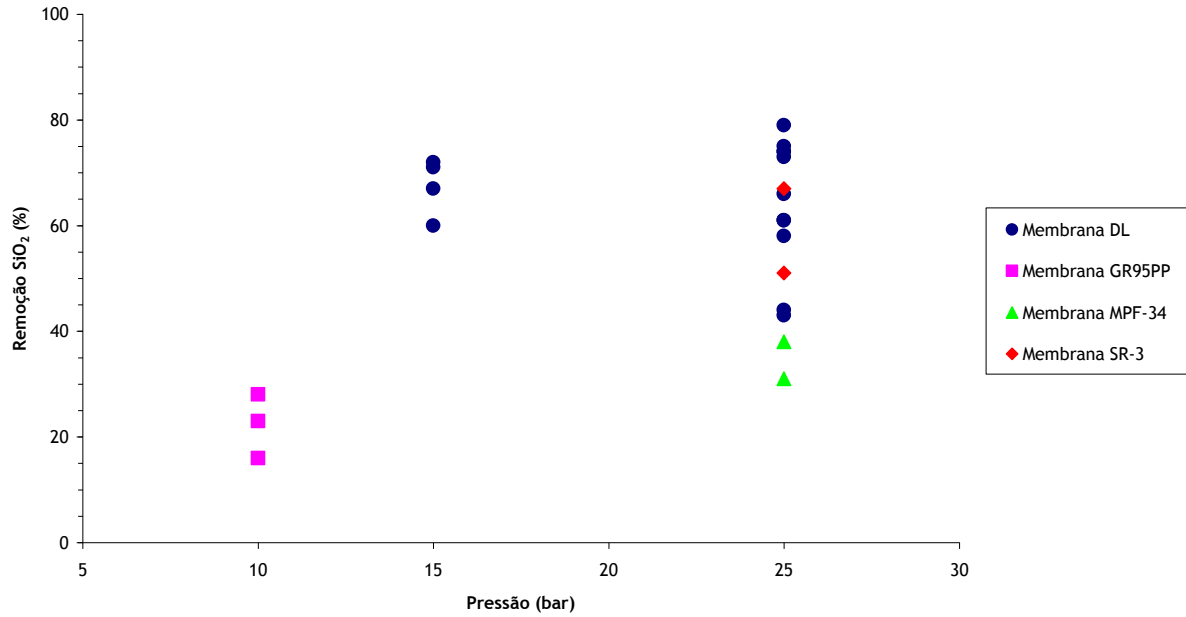


Figura 12 - Remoção de sílica em função da pressão transmembranar

3.2.2 Descrição das Experiências de Filtração segundo o modelo Kedem-Katchalsky

Os parâmetros de interesse para a caracterização das membranas, L_p , σ e $\Delta\pi$ foram calculados por regressão não linear dos valores experimentais utilizando a Equação 4 do modelo descrito anteriormente. O cálculo do fluxo de solvente puro (Equação 2) e da diferença de pressão osmótica (Equações 15,16 e 17) foi realizado com base nos valores analíticos recolhidos. A partir destes valores foram calculadas as composições das salmouras de alimentação e de permeado que serviram para o cálculo da pressão osmótica, segundo método em anexo (apêndice A).

Como a concentração do cloreto de sódio em salmoura é muito superior às concentrações dos outros sais foi realizada a simplificação de considerar a pressão osmótica apenas dependente da concentração de cloreto de sódio, de acordo com as seguintes equações;

$$\pi_{a\lim} = WT\phi_{NaCl}(C_{Na+} + C_{Cl-}) \quad (15)$$

$$\pi_{perm} = WT\phi_{NaCl}(C_{Na+} + C_{Cl-}) \quad (16)$$

$$\Delta\pi = \pi_{a\lim} - \pi_{perm} \quad (17)$$

Tabela 21 - Valores de permeabilidades hidráulicas e coeficientes de reflexão para a membrana DL, a 25 e 45 °C

Membrana	Temperatura (°C)	
	25	45
DL		
L_p	1,3	2,3
σ	-0,098	-0,152

Os valores de σ negativos podem ser uma indicação que o modelo considerado não faz um bom ajuste dos resultados quando se tratam de soluções com mistura de electrólitos fortes, ao contrário dos casos em que existe somente transporte de um ou dois sais. A desvantagem dos modelos de termodinâmica irreversível prende-se com o facto de tratarem a membrana como uma “caixa negra”, não levando em conta os mecanismos de transporte da membrana.

3.2.3 Filtração de Água Bruta

Como trabalho adicional procedeu-se à caracterização de duas membranas de nanofiltração, escolhidas como as mais viáveis à partida, para purificar a água bruta.

A realização destes testes prende-se com a necessidade da empresa em poupar recursos naturais e de otimizar a utilização das águas do processo. A água bruta em causa é tratada actualmente na CUF - Químicos Industriais com a adição de cloreto férrico e hipoclorito de sódio com os objectivos de precipitar alguns sais e de oxidar matéria orgânica natural. Posteriormente, a água é filtrada em filtros multimédia, seguindo-se outras etapas para obter água desmineralizada.

Este tratamento desperdiça alguma água e pretende-se avaliar a possibilidade de introduzir melhoramentos, mediante a utilização de membranas de nanofiltração de forma integrada no processo, para diminuir o desperdício actual de água.

3.2.3.1 Membrana de nanofiltração DL

Na tabela 21 encontram-se as condições operatórias das experiências de filtração de água bruta realizadas com a membrana de nanofiltração DL e o fluxo de permeado obtido.

Tabela 22 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração DL e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para a água bruta

Exp.	T °C	ΔP Bar	Q_{alim} L/h	Q_{perm} g/min	J_p kg/(m ² .h)
1	31	25	400	25,1	109
2	31	25	300	21,4	93
3	31	25	200	19,3	84
4	29	15	300	14,7	64

As três primeiras experiências foram realizadas a pressão constante e igual a 25 bar e com diferente caudal de alimentação. O aumento do caudal de alimentação causou um aumento de tendência linear do fluxo de permeado. Isto significa que, embora os caudais de alimentação fossem significativos, os fluxos de permeado nas experiências foram controlados pelo filme do lado da alimentação e pela resistência na membrana (Figura 13). Não foi possível eliminar o efeito do filme do lado da alimentação.

Na figura 13 encontram-se representados os fluxos de permeado de água desmineralizada medidos após o condicionamento da membrana e o fluxos de permeado obtidos com água bruta a diferentes caudais de alimentação. Como foi dito antes, os fluxos de permeado medidos têm a influência da resistência provocada pelo filme do lado da alimentação, mas o aumento do caudal de alimentação aproxima o valor do fluxo de permeado do valor obtido com água desmineralizada à mesma pressão.

Além do caudal de alimentação, variou-se a pressão transmembranar e observa-se uma diminuição do fluxo de permeado com a diminuição da pressão. Esta variação permite estimar a permeabilidade hidráulica da membrana DL em 0,75 kg/(m².h.bar), para o caudal de alimentação de 300 L/h.

As soluções de água bruta de alimentação e de permeado recolhidas durante as experiências foram analisadas para determinação da condutividade, das concentrações de sulfato, de sílica e de cloretos. Os valores analíticos estão indicados nas tabelas 22 a 24.

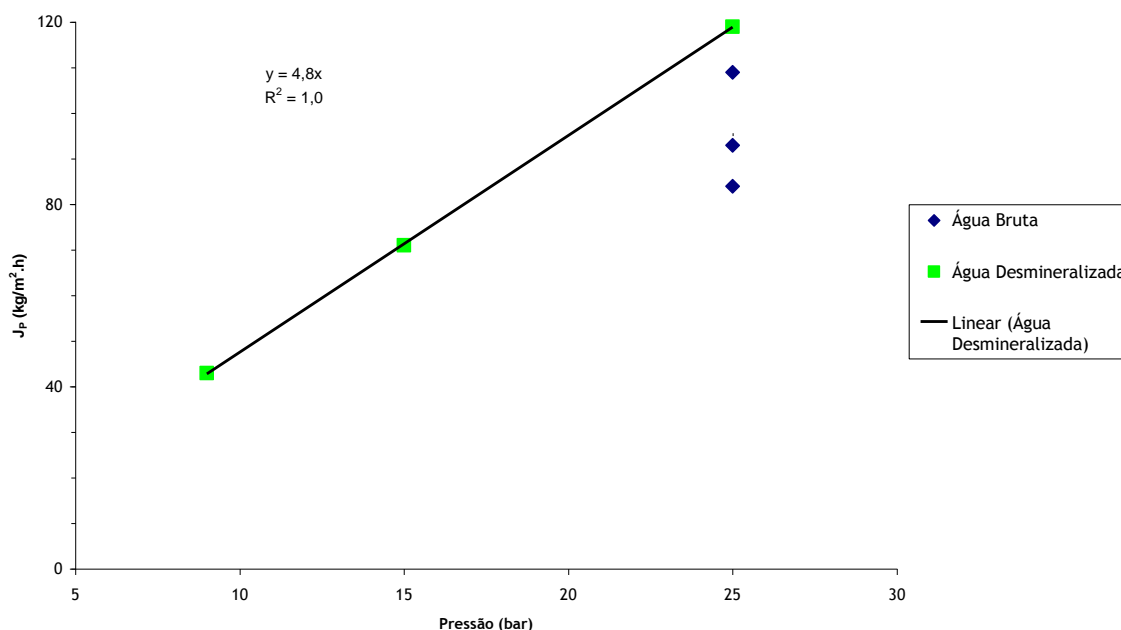


Figura 13 - Fluxo de permeado de água bruta e de água desmineralizada com a pressão

Tabela 23 - Densidade e pH das águas de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL

Exp.	Alimentação		Permeado	
	pH (°C)	ρ^b	pH (°C)	ρ
1	7,3 (22)	1	7,4 (22)	1
2	7,4 (22)	1	7,4 (22)	1
3	7,5 (22)	1	7,5 (22)	1
4	7,1 (22)	1	7,5 (22)	1

As remoções de sulfato foram superiores a 95%, enquanto as remoções de sílica variaram entre 13 e 20%, valores considerados baixos. As remoções de cloretos variaram entre 22 e 47%. A condutividade, medida indirecta da concentração de sais em solução, sofreu uma redução entre 50 e 58%.

^b Valores obtidos a 22°C

Tabela 24 - Concentração de íão sulfato e sílica nas águas de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL

Exp.	Alimentação		Permeado		Remoção %	
	$C_{SO_4^{2-}}^c$ mg/L	$C_{SiO_2}^d$ mg/L	$C_{SO_4^{2-}}^e$ mg/L	C_{SiO_2} mg/L	SO_4^{2-}	SiO_2
1	19	11,0	<1	9,0	> 95	18
2	19	11,4	<1	9,1	> 95	20
3	22	11,4	<1	9,6	> 95	16
4	21	11,1	<1	9,7	> 95	13

Tabela 25 - Concentração de íão cloreto e sílica nas águas de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração DL

Exp.	Alimentação		Permeado		Remoção %	
	$C_{Cl^-}^f$ mg/L	Ω $\mu S/cm$	C_{Cl^-} mg/L	Ω $\mu S/cm$	Cl^-	Ω
1	47	343	25	143	47	58
2	31	351	24	152	23	57
3	51	369	29	178	43	52
4	41	360	32	181	22	50

3.2.3.2 Membrana de nanofiltração TFC-SR3

Na tabela 26 encontram-se as condições operatórias das experiências de filtração de água bruta realizadas com a membrana de nanofiltração TFC-SR3 e o fluxo de permeado obtido.

^c Valores obtidos por análise de Cromatografia Iónica

^d Valores obtidos por análise em ICP

^e Nível de quantificação do método de análise -1

^f Valores obtidos por análise de Cromatografia Iónica

Tabela 26 - Condições operatórias da membrana de nanofiltração TFC-SR3 e caudais de alimentação, de permeado e fluxo de permeado para a água bruta

Exp.	T °C	ΔP Bar	Q_{alim} L/h	Q_{perm} g/min	J_p kg/(m ² .h)
1	34	25	400	20,5	89
2	34	25	300	18,0	79
3	33	25	200	15,4	67
4	30	15	300	9,4	41

Para esta membrana verificou-se igual tendência nos resultados obtidos, ao verificado para a membrana de nanofiltração DL, não foi possível eliminar o efeito do filme do fluxo de permeado. Para o caudal de alimentação de 300 L/h, a permeabilidade hidráulica é 0,53 kg/(m².h.bar).

As soluções de água bruta de alimentação e de permeado recolhidas durante as experiências foram analisadas para determinação da condutividade, das concentrações de sulfato, de sílica e de cloretos. Os valores analíticos estão indicados nas tabelas 27 a 29.

Tabela 27 - Densidade e pH das águas de alimentação e de permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3

Exp.	Alimentação		Permeado	
	pH (°C)	ρ^b	pH (°C)	ρ
1	7,3 (22)	1	7,4 (22)	1
2	7,4 (22)	1	7,4 (22)	1
3	7,5 (22)	1	7,5 (22)	1
4	7,1 (22)	1	7,5 (22)	1

Tabela 28 - Concentração de íão sulfato e sílica nas águas de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3

Exp.	Alimentação		Permeado		Remoção %	
	$C_{SO_4^{2-}}$ ^c	C_{SiO_2} ^d	$C_{SO_4^{2-}}$ ^e	C_{SiO_2}	SO_4^{2-}	SiO_2
	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L		
1	19	11,5	<1	5,2	> 95	55
2	22	11,9	<1	5,2	> 93	56
3	23	11,2	1,6	5,9	> 96	47
4	25	13,0	<1	5,9	> 96	55

Tabela 29 - Concentração de íão cloreto e sílica nas águas de alimentação e permeado recolhidas nas experiências com a membrana de nanofiltração TFC-SR3

Exp.	Alimentação		Permeado		Remoção %	
	C_{Cl^-} ^d	Ω	C_{Cl^-}	Ω	Cl^-	Ω
	mg/L	µS/cm	mg/L	µS/cm		
1	47	353	9	72	81	80
2	49	373	12	76	76	80
3	51	388	13	90	75	77
4	52	419	11	96	79	77

Embora a permeabilidade da membrana TFC-SR3 seja menor em um terço à permeabilidade da membrana DL, esta apresenta uma remoção de íões superior. As remoções de íão cloreto e de sílica com a membrana TFC-SR3 são superiores em aproximadamente 50% e 30 %, respectivamente, em relação às remoções conseguidas com a membrana DL (Figura 14). Esta melhoria na retenção de íões é evidente pela diminuição da condutividade entre o permeado e a alimentação ser superior na membrana TFC-SR3 em relação à membrana DL.

Das membranas testadas para purificação de água bruta a membrana TFC-SR3 apresenta os melhores resultados em termos de remoção embora a área de membrana necessite de ser maior. Um estudo mais aprofundado será necessário fazer pois além do custo da aquisição da membrana existem outros custos no tratamento da água que necessitam de ser considerados.

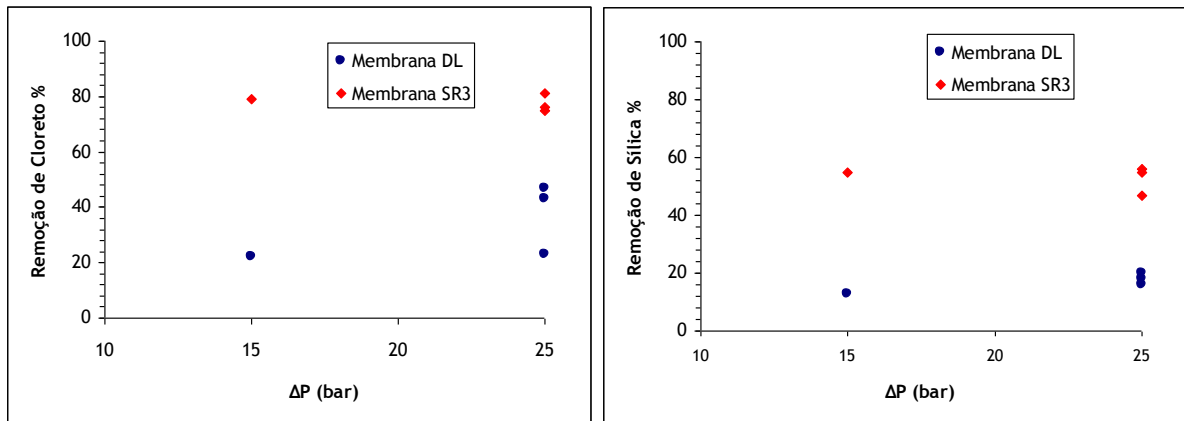


Figura 14 - Remoção de cloreto e de sílica com as membranas DL e SR3

4 Conclusões

Mediante a caracterização que foi feita das membranas a testar, a membrana de nanofiltração DL reuniu o maior número de critérios de interesse, tendo em vista o objectivo proposto para este trabalho, otimizar um sistema de filtração em termos de fluxo de permeado e remoções. A membrana de nanofiltração DL apresentou um fluxo de permeado elevado para as pressões testadas, 10, 15 e 25 bar. As remoções de sulfato de sódio foram superiores a 95 % enquanto que as remoções de sílica variaram entre 43 e 81%, para salmouras com cerca de 3 e 30 ppm em teor de sílica. O facto de o aumento em dez vezes do teor de sílica nas salmouras utilizadas não parecer ter influenciado os fluxos de permeado e a sua remoção é um factor indicativo de que esta membrana poderá ser eficaz no tratamento da salmoura diluída que sai da electrólise do cloreto de sódio.

A nível da água bruta verifica-se que a membrana TFC-SR3 permite remover maior quantidade de sais que a membrana DL, apresentando no entanto menores fluxos de permeado. A condutividade da água bruta diminui entre 77 a 80%.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

Mediante as experiências que foram realizadas, os resultados apresentaram-se satisfatórios, tendo sido possível de um conjunto de cinco membranas testadas, seleccionar duas membranas de nanofiltração. Dos critérios que se pretenderam caracterizar, fluxo de permeado e remoção de sais não monovalentes no caso da salmoura diluída, face aos resultados obtidos foi possível obter estimativas de valores, que poderão servir de algum modo como factor indicativo para posterior optimização de um sistema de filtração. Relativamente à água bruta a utilização de membranas de nanofiltração parece ser uma alternativa viável.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Em termos de instalação será interessante, num trabalho futuro, melhorar o controlo de temperatura do sistema de filtração, mediante não só o uso de um permutador de calor, mas recorrendo a um reservatório fechado termostaticado. Uma vez que o controlo do parâmetro temperatura se apresentou como a maior limitação do trabalho realizado.

Será interessante verificar a adequação da membrana de nanofiltração TFC-SR3 relativamente à remoção de sílica e sulfatos da salmoura, realizando para isso maior número de experiências, variando todos os parâmetros de interesse.

Em relação à água bruta dever-se-á proceder à realização de mais experiências de remoção de sais a valores de pH mais alcalinos de modo a testar a possibilidade de remoção de sais não monovalentes que precipitem a valores mais baixos de pH.

5.3 Apreciação final

A realização deste trabalho permitiu-me consolidar o meu conhecimento na área de membranas e processos de separação. No entanto para além da mais valia tecnológica e de conhecimento que a realização deste estudo na CUF-Químicos Industriais me forneceu, contribuiu também para o desenvolver do meu olhar crítico face às situações inesperadas com que me deparava no dia-a-dia.

Referências

1. Al-Mutaz, Ibrahim S., ali Al-Anezi, Ibrahim. Silica Removal During Lime Softening in Water Treatment Plant. *International Conf. On Water Resources and arid Environment*, 2004.
2. Archer, António C., Mendes, Adélio M., Boaventura, Rui A.R. Separation of an Anionic Surfactant by Nanofiltration. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2758-2764 (1999).
3. Harrison, Catherine J., Le Gouellec, Yann A., Cheng, Robert C., Childress Amy E. Bench-Scale Testing of Nanofiltration for Seawater Desalination. *Journal of environmental Engineering*, 2007.
4. Hassan, A.R., Ali, Nora'aini, Abdul, Norhidaya, Ismail, A.F. A Theroethical approach on membrane characterization: The deduction of fine strutural details of asymmetric nanofiltration membranes. *Desalination*, **206**, 107-126 (2007).
5. Hilal, N. Al-Zoubi, H., Darwish, N.A., Mohammad, A.W., Arabi, M. Abu. A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, **170**, 281-308 (2004).
6. Janáček, K., Sigler, K. Osmotic Pressure: Thermodynamics Basis and Units of Measurement. *Folia Microbiol.*, **41**(1), 2-9 (1996).
7. Janknecht, Peter, Lopes, Ana D., Mendes, Adélio M. Removal of Industrial Cutting Oil from Oil emulsions by Polimeric Ultra- and Microfiltration Membranes. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4878-4883 (2004).
8. Judd, Simon, Jefferson, Bruce (ed.). *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. Elsevier.
9. Kaufmann, Dale W. Sodium Chloride: The Production and Properties of Salt and Brine. Reinhold Publishing Corporation, New York. Chapman and Hall, Ltd., London.
10. Meihong, Liu, Sanchuan, Yu, Yong, Zhou, Congjie, Gao. Study on the thin-film composite nanofiltration membrane for the removal of sulfate from concentrated salt aqueous: Preparation and performance. *Journal of Membrane Science*, **310**, 289-295 (2008).
11. Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, 2000.

12. Perry, Robert H., Green, Don W. *Perry's Chemical's Engineers' Handbook*. 7th Edition. McGraw-Hill International Editions.
13. Rodrigez, Rocio I.P. Control of silica Scaling Phenomena in Reverse Osmosis Systems. *Dissertation*, The University of Texas at Austin, 2005.
14. Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite T.D. Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions. *Desalination*, **118**, 109-122.
15. Schlesinger, Robert, Gotzinger, Gerhard, Sixta, Herbert, Friedl, Anton, Harasek, Michael. Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicellulose from concentrated alkaline process liquors. *Desalination*, **192**, 303-314 (2004).
16. Scott, K. *Handbook of Industrial Membranes*. 1st Edition. Elsevier Advanced Technology. Elsevier Science Publishers, Ltd. Oxford. UK.
17. Wagner, Jorgen. *Membrane Filtration Handbook: Practical Tips and hints*. 2nd Edition. Printed by Osmonics, Inc, 2001.
18. Wang, Da-Xin, Su, Meng, Yu, Zhao-Yang, Wang, Xiao-Li, ando, Masaaki, Shintani, Takuji. Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by specie and concentration of ions. *Desalination*, **175**, 209-225 (2005).
19. Williams, Michael E. *A Review of Reverse Osmosis Theory*. EET Corporation and Williams Engineering Services Company, Inc., 2003.

1 Apêndice A

1.1 Cálculo de compensação do erro na leitura efectuada com o rotâmetro

O rotâmetro utilizado na leitura dos caudais de alimentação encontra-se ajustado para o fluido água. Assim é necessário proceder ao cálculo do coeficiente de correcção da densidade quando o fluido utilizado é salmoura.

Fluxo real = Caudal lido x coeficiente de correcção

$$C_v = \sqrt{\frac{\gamma_d (\gamma_f - \gamma)}{\gamma (\gamma_f - \gamma_d)}}$$

C_v - Coeficiente de correcção da densidade

γ_d - Densidade de Design (g/cm^3)

γ - Densidade do fluido efectivamente medido (g/cm^3)

γ_f - Densidade do flutuador (PVC) = $2,7 \text{ g/cm}^3$

1.2 Cálculo das composições químicas das salmouras de alimentação e permeado

Com as concentrações dos iões presentes nas soluções de alimentação e de permeado, determinadas através dos métodos analíticos referidos durante este trabalho, foi possível determinar as composições químicas de cada uma das soluções recolhidas. O sistema de equações indicadas abaixo mostra como se chegou a esse cálculo. Foi ainda necessário

recorrer a dados obtidos em literatura [9] relativamente às densidades de soluções de cloreto de sódio, sulfato de sódio e cloreto de sódio, Tabelas 30, 31 e 32. O valor da densidade da água foi calculado por interpolação dos valores experimentais para a temperatura de 22°C. Procedeu-se à regressão não linear da Equação 18.

$$\frac{1}{\rho_{\text{exp}}} = \frac{w_{\text{NaCl}}}{\rho_{\text{NaCl}}} + \frac{w_{\text{NaClO}_3}}{\rho_{\text{NaClO}_3}} + \frac{w_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} + \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (18)$$

$$\frac{w_{\text{NaCl}}}{\rho_{\text{NaCl}}} + \frac{w_{\text{NaClO}_3}}{\rho_{\text{NaClO}_3}} + \frac{w_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} + \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = 1 \quad (19)$$

Tabela 30 - Densidades de soluções de cloreto de sódio [9]

w_{NaCl}	Densidade (a T°C)			
	0°C	10 °C	25 °C	40 °C
0,01	1,00747	1,00707	1,00409	0,99908
0,02	1,01509	1,01442	1,01112	1,00593
0,04	1,03038	1,02920	1,02530	1,01977
0,08	1,06121	1,05907	1,05412	1,04798
0,12	1,09244	1,08946	1,08365	1,07699
0,16	1,12419	1,12056	1,11401	1,10688
0,20	1,15663	1,15254	1,14533	1,13774
0,24	1,18999	1,18557	1,17776	1,16971
0,26	1,20709	1,20254	1,19443	1,18614

1.3 Cálculo da Pressão Osmótica

O sistema de Equações 15,16 e 17 permite calcular sem grande erro a variação da pressão osmótica para soluções de salmoura diluída; valores de pressão osmótica calculados a 25 e 45°C para a membrana DL, mediante os valores de concentração medidos na salmoura de alimentação e de permeado recolhidos, são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Valores calculados de Pressão Osmótica a 25 e 45°C

Temperatura (°C)	Pressão osmótica (Bar)
25	7,9
45	10,0

Na Tabela 32 apresentam-se valores de coeficientes osmóticos retirados da literatura [12], e restantes parâmetros calculados a partir de dados analíticos recolhidos. O cálculo da pressão osmótica é feito por regressão não linear recorrendo a uma ferramenta de optimização.

Tabela 32 - Parâmetros para cálculo da Pressão Osmótica

Concentração NaCl			Coeficiente Osmótico (a 25°C)	Pressão Osmótica (Bar)
Molalidade (mol/kg H ₂ O)	Molaridade (mol/L)	Mássica (g/L)		
0,1	0,299	17	0,932	13,8
0,5	0,649	38	0,921	29,6
1	1,086	63	0,936	50,4
2	1,962	115	0,983	95,6
3	2,837	166	1,045	147,0
4	3,714	217	1,116	205,5
5	4,593	268	1,192	271,4
6	5,473	320	1,271	344,8